



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Substituição de aceleradores formadores de Nitrosaminas na produção de compostos elastoméricos

Charon Tessaro de Moraes
181031

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ruth Marlene Campomanes Santana
Coorientador: M.Sc. André Luís dos Santos da Silva

Porto Alegre, agosto de 2017

CHARON TESSARO DE MORAES

SUBSTITUIÇÃO DE ACELERADORES FORMADORES DE
NITROSAMINAS NA PRODUÇÃO DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS

Monografia apresentada ao
Departamento de Engenharia de
Materiais da Escola de Engenharia
da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como parte dos
requisitos para obtenção do diploma
de Engenheira de Materiais.

Orientadora: Profª Drª Ruth Marlene Campomanes Santana

Coorientador: M.Sc. André Luís dos Santos da Silva

Porto Alegre

Agosto 2017

Dedicatória

Aos amigos e familiares que acreditaram na minha capacidade
e sempre me incentivaram a seguir em frente.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”

Simone de Beauvoir

AGRADECIMENTOS

Ao meu padrinho Valmor por ter me apoiado em todas as minhas escolhas, por acreditar em mim e sempre me incentivar a continuar batalhando pelos meus sonhos.

A minha madrinha Mari, minha segunda mãe, por estar sempre pronta a me ajudar quando preciso, inclusive na revisão deste trabalho.

Ao meu amigo Rafa, grande incentivador para que eu começasse essa trajetória e sempre me deu todo o apoio para que eu seguisse em frente.

À minha mãe, que mesmo nos momentos mais difíceis não deixou que faltasse o necessário para meus estudos e por ter me dado uma das ferramentas mais importantes para o sucesso pessoal e profissional, educação.

Ao meu coorientador, colega e amigo André Silva pelos dois anos de amizade, parceria e por toda a ajuda que tem me dado no desenvolvimento deste trabalho.

À minha querida orientadora Ruth por toda a paciência, dedicação e agilidade nas correções deste trabalho.

À minha amiga Ray pelos quase 8 anos de amizade sincera, ombro amigo e por toda a ajuda dedicada a este trabalho, inclusive consertar meu notebook para que eu pudesse escrevê-lo.

Ao meu amigo Juliano que, mesmo longe, não deixa de me ajudar quando preciso e às vezes é até psicólogo.

Aos meus colegas e amigos do CETEPO por me aturarem por dois anos, pelas boas risadas e pela parceria nos projetos. Um agradecimento especial às meninas do instrumental, Agnes e Tauane, pela ajuda na realização de alguns ensaios.

Aos meus amados amigos da dança de salão, parcerias especiais que muito me alegraram quando estava triste e quero levar comigo para a vida toda.

Aos amigos que ganhei de presente da Ufrgs e que me acompanharam nessa longa caminhada, André Camargo, Taíne, Beraldo, Tephá, Brubs e Mauris.

Às meninas do LACOR, Regina e Ivone por me socorrer de vez em quando.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui, muito obrigada.

RESUMO

O uso da borracha na produção de artefatos atinge quase todos os setores da economia, desde automobilístico, calçadista, construção civil, materiais hospitalares e tantos outros de grande importância no dia a dia da sociedade. Muitas são as pesquisas desenvolvidas na busca por melhores propriedades desses materiais, como por exemplo a produção de novos aditivos, ativadores, antioxidantes, cargas reforçantes, plastificantes e aceleradores utilizados na formulação de compostos elastoméricos. Porém, nos últimos anos, uma nova descoberta vem preocupando as indústrias produtoras de materiais elastoméricos, o surgimento de compostos voláteis carcinogênicos, as nitrosaminas, provenientes de alguns aceleradores utilizados. Um dos aceleradores mais utilizados para auxiliar na cura de compostos de borracha é o Dissulfeto de Tetrametiltiuram (TMTD) devido as suas excelentes características de cura, porém é um dos maiores formadores de nitrosaminas. Na tentativa de contornar tais problemas, as indústrias vêm buscando novas alternativas para tentar substituir estes aceleradores sem que haja perda nas propriedades dos produtos vulcanizados. Diante disso, este trabalho tem o objetivo de avaliar o desempenho de dois diferentes aceleradores livres da formação de tais compostos, o Dissulfeto de Tetrabenziltiuram (TBzTD) e o N-terc-Butil-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS), e compará-los com as propriedades do TMTD. A borracha escolhida para a produção dos compostos foi a Nitrílica (NBR) com 33% de acrilonitrila, foram utilizados ainda, ativadores, óxido de zinco e ácido esteárico, antioxidante BHT e plastificante DOP. Todos os compostos foram processados em câmara de mistura e acelerados em misturador aberto. A caracterização dos compostos foi realizada através de ensaios físicos, químicos, morfológicos e térmicos. Ainda foi realizado ensaio de determinação de N-Nitrosaminas no acelerador TBzTD. Resultados mostraram que não houve mudanças significativas na resistência a tração, porém houve um decréscimo no módulo, que foi refletido na dureza. Entre as amostras destacou-se a amostra com TBzTD que apresentou menor DPC e maior resistência a abrasão e estabilidade térmica até da amostra referencia. Finalmente, essa amostra NBR+TBzTD não apresentou presença de nitrosamina, o que leva a concluir que este seria o possível substituto.

Palavras-chave: Borracha, aditivos, propriedades, aceleradores, nitrosaminas.

ABSTRACT

Rubber's uses in the production of artifacts affects almost every sector of the economy, From automobile, footwear, civil construction, hospital materials and many others of great importance in the daily life of society. There are many researches about better properties of these materials, such as the production of new additives, activators, antioxidants, reinforcing fillers, plasticizers and accelerators used in the formulation of elastomeric compounds. However, in recent years, a new finding has been worrying the industries that produces elastomeric materials, emergence of carcinogenic volatile compounds, nitrosamines, from some accelerators used. One of the most widely used accelerators to aid in the cure of rubber compounds is Tetramethylthiuram Disulfide (TMTD) because of its excellent curing characteristics, but it is one of the largest nitrosamine builders. In an attempt to circumvent such problems, industries have been seeking new alternatives trying to replace these accelerators without losing the properties of vulcanized products. The aim of this work is to evaluate the performance of two different free accelerators of the formation of such compounds, Tetrabenzylthiuram Disulfide (TBzTD) and N-tert-Butyl-2-benzothiazole sulfenamide (TBBS), and to compare them with the TMTD properties. The rubber chosen for the production of the compounds was Nitrile (NBR) with 33% acrylonitrile. Activators were also used as zinc oxide and stearic acid, BHT antioxidant and DOP plasticizer. All the compounds were processed in the mixing chamber and accelerated in an open mixer. The characterization of the compounds was performed through physical, chemical, morphological and thermal tests. A N-Nitrosamine determination test was performed on the TBzTD accelerator. Results showed that there were no significant changes in tensile strength, but there was a decrease in the modulus, which was reflected in the hardness. Among the samples, we highlighted the sample with TBzTD that presented lower DPC and higher resistance to abrasion and thermal stability up to the reference sample. Finally, this sample NBR + TBzTD did not present nitrosamine presence, which leads to the conclusion that this would be the possible and greater substitute.

Keywords: Rubber, additives, properties, accelerators, nitrosamines.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	OBJETIVOS.....	15
2.1.	Objetivo Geral.....	15
2.2.	Objetivos Específicos.....	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1.	Elastômeros.....	16
3.2.	Reticulação, Vulcanização e as Ligações Cruzadas	17
3.3.	Agentes de cura, aceleradores e ativadores.....	19
3.4.	Formulação dos compostos elastoméricos.....	24
3.5.	Copolímero de butadieno e acrilonitrila (NBR).....	26
3.6.	Cargas	27
3.7.	Auxiliares de Processo	28
3.8.	Propriedades <i>versus</i> Ligações Cruzadas	29
3.9.	Processamento.....	31
3.9.1.	Misturador fechado – Banbury.....	32
3.9.2.	Misturador aberto – Cilindro.....	32
3.9.3.	Reômetro – RPA.....	32
3.9.4.	Prensa Hidráulica	34
3.10.	Substâncias carcinogênicas – Nitrosamina	35
4.	EXPERIMENTAL	37
4.1.	Materiais	37
4.2.	Metodologia	37
4.2.1.	Preparo das amostras.....	37
4.2.2.	Reometria	39
4.2.3.	Vulcanização dos compostos	40
4.3.	Caracterização das amostras	41

4.3.1. Ensaio Mecânicos.....	41
4.3.3. Ensaio Térmicos	44
4.3.4. Ensaio Morfológico	45
4.3.5. Tratamento de amostras elastoméricas para determinação de N-Nitrosaminas - Extração com solvente	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
5.1. Avaliação das propriedades de processamento e reológicas	48
5.1.1. Processamento.....	48
5.1.2. Reologia em reômetro RPA	49
5.2. Avaliação das propriedades morfológicas	50
5.3. Avaliação das propriedades de resistência química	52
5.3.1. Determinação do grau de inchamento de compostos vulcanizados por imersão em solvente	52
5.4. Avaliação das propriedades mecânicas.....	53
5.4.1. Tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e 300%	53
5.4.2. Determinação da Dureza Shore A	54
5.4.3. Resistência à Abrasão	55
5.4.4. Deformação Permanente à Compressão (DPC).....	55
5.5. Avaliação das propriedades térmicas	56
5.5.1. Termogravimetria (TGA)	56
5.5.2. Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC).....	57
5.6. Determinação do percentual de N-Nitrosaminas	58
5.6.1. Análise por Cromatografia com detector de TEA.....	58
5.6.2. Análise por Cromatografia por GC-MS	60
6. CONCLUSÕES.....	63
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de configuração das cadeias macromoleculares a) sem ramificação b) Com ramificação c) Reticulada ou com ligações cruzadas ⁽⁹⁾	17
Figura 2 - Ilustração do processo de vulcanização das cadeias de um polímero. ⁽¹⁰⁾	17
Figura 3 - Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas ⁽¹⁰⁾	18
Figura 4 - O progresso da história da vulcanização por enxofre (Traduzido). ⁽¹⁰⁾	20
Figura 5 - Estrutura química genérica dos aceleradores (Traduzido). ⁽⁴⁾	21
Figura 6 - Comportamento de diferentes aceleradores em um sistema convencional (acelerador/enxofre - 0,5/2,5phr) (traduzido). ⁽⁴⁾	23
Figura 7 - Efeito da ação dos ativadores no sistema de cura (100phr NR). ⁽¹³⁾	24
Figura 8 - Exemplo de uma possível estrutura para a borracha de NBR. ⁽¹⁸⁾	26
Figura 9 - Interação de polímeros reticulados com solventes. ⁽⁵⁾	29
Figura 10 - Curvas tensão-deformação para materiais elastoméricos vulcanizados e não vulcanizados (Traduzido). ⁽²⁶⁾	31
Figura 11 - Esquema de funcionamento do RPA. ⁽⁴⁾	33
Figura 12 - Exemplo de curva reométrica típica para um elastômero. ⁽⁴⁾	33
Figura 13 - Desenho esquemático de uma prensa hidráulica. ⁽³⁰⁾	35
Figura 14 - Aceleradores que podem formar nitrosaminas. ⁽¹¹⁾	36
Figura 15 - Câmara de misturas acoplada em reômetro de torque Haake.....	39
Figura 16 - Misturador de rolos	39
Figura 17 - Reômetro Dinâmico-Mecânico RPA 2000.....	40
Figura 18 - Prensa Hidráulica FKL com 2 platôs	40
Figura 19 - Corpos-de-prova para ensaio de Tração	42
Figura 20 - Durômetro Digital no suporte	42
Figura 21 - Imagem de uma amostra em ensaio no Abrasímetro.	43
Figura 22 - CdPs para ensaio de abrasão.....	43
Figura 23 - Amostras imersas em solvente para ensaio de inchamento	44
Figura 24 - Microscópio eletrônico de Varredura.....	45
Figura 25 - Curvas sobrepostas da evolução do torque em função do tempo de processamento dos compostos.....	48
Figura 26 - Perfil das curvas reométricas das amostras obtidas através do RPA.	49
Figura 27 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 500x, da superfície de fratura das amostras: a) NBR+TMTD, b) NBR+TBzTD e c) NBR+TBBS	51

Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV e EDS com aumento de 500x, onde.....	52
Figura 29 - Curvas comparativas da tensão <i>versus</i> deformação das amostras avaliadas	54
Figura 30 - Curvas de perda de massa <i>versus</i> temperatura das amostras avaliadas, obtidas por TGA	56
Figura 31 - Curvas de Fluxo de calor <i>versus</i> Temperatura das amostras avaliadas obtidas pelo ensaio de DSC.....	57
Figura 32 - Cromatograma do padrão contendo oito tipos de nitrosaminas.....	58
Figura 33 - Cromatograma do padrão contendo NDiPa.	59
Figura 34 - Cromatograma de GC-TEA da amostra NBR+TBzTD.	60
Figura 35 - Cromatograma do padrão contendo NDiPA.....	60
Figura 36 - Cromatograma do padrão com os picos referentes a cada nitrosamina: a) NDiPA; b) NEPhA; c) NDBzA; d) NDiNA.	61
Figura 37 - Cromatograma da amostra NBR+TBzTD obtido por GC-MS.....	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidades de enxofre e acelerador para cada sistema. ⁽⁴⁾	21
Tabela 2 - Comparação de diferentes famílias de aceleradores com relação à taxa de vulcanização (adaptado pela autora). ⁽⁴⁾	22
Tabela 3 - Exemplo de formulações de compostos de borracha nitrílica (a) composto genérico, (b) solado, (c) mangueiras ⁽¹⁵⁾	25
Tabela 4 - Propriedades na NBR relacionado com o teor de acrilonitrila. ⁽¹⁸⁾	27
Tabela 5 - Formulação dos compostos de NBR.....	38
Tabela 6 - Parâmetros de Vulcanização fornecidos pelas curvas reométricas	50
Tabela 7 - Resultados do ensaio de Inchamento por imersão de solvente	53
Tabela 8 - Resultados do ensaio de tração das amostras avaliadas.	53
Tabela 9 - Resultados do ensaio de Dureza Shore A das amostras avaliadas	54
Tabela 10 - Resultados do ensaio de Abrasão das amostras avaliadas	55
Tabela 11 - Resultado do ensaio de DPC das amostras avaliadas.....	56
Tabela 12 - Dados obtidos das curvas de TGA das amostras avaliadas	57
Tabela 13 - Valores de Temperatura de transição vítrea dos compostos retirados das curvas de DSC	58
Tabela 14 - Dados obtidos a partir do cromatograma do padrão de nitrosaminas	59

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Equação para cálculo fração volumétrica do polímero com sua rede tridimensional inchada em equilíbrio com o solvente ⁽⁵⁾	30
Equação 2 - Equação de Flory-Rehner para cálculo da densidade de reticulação por unidade de volume ⁽⁵⁾	30

LISTA DE SÍMBOLOS

ASTM – American Society for Testing and Material

BR - polibutadieno

CR - Policloropreno

CV - Sistema Convencional

DCM - Diclorometano

DPC - Deformação Permanente por Compressão

DPG - Difenil Guanidina

DSC - Calorimetria Diferencial por Varredura

EPDM - Copolímero de etileno, propileno e dieno

EV - Sistema Eficiente

IR - Poli-isopreno

MBTS - 2,2-Ditiobenzotiazol

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MPa - Mega Pascal

NBR – Borracha de *poli (butadieno – acrilonitrila)* (*Nitrile Butadiene Rubber*)

NDBzA (N-nitrosodibenzilamina)

NDiNA (N-nitrosodiisononilamina)

NEPhA (N-nitroso N-etil N-fenilamina)

NMPhA (N-nitroso N-metil N-fenilamina)

NOx - Óxidos Nítricos

NR – Borracha Natural (Natural Rubber)

phr – Parts per hundred of rubber

S – Enxofre

SBR – Poli (butadieno-estireno) (SBR) (*Styrene Butadiene Rubber*)

SEV - Sistema Semi-eficiente

t_{90} - Tempo de cura dos compostos elastoméricos

TBBS - N-terc-Butil-2-benzotiazol sulfenamida

TBzTD - Dissulfeto de tetrabenziltiuram

Tg – Temperatura de transição vítrea (*Glass Transition*)

TGA – Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*)

TMTD - Dissulfeto de Tetrametiltiuram

ts_1 - Scorch time ou tempo de segurança

1. INTRODUÇÃO

A indústria da borracha, apesar de crescente, vem passando por algumas limitações devido ao uso de diversos aditivos, desde catalisadores, aceleradores, agentes de proteção e modificadores de propriedades. Nos últimos anos, a preocupação tem aumentado com uso de compostos químicos que resultem no surgimento de substâncias nocivas à saúde humana e ao meio ambiente, como é o caso das nitrosaminas, em artefatos feitos de borracha. Em muitos países já há, inclusive, regulamentos que controlam a quantidade dessas substâncias nesses artefatos. ^{(1), (2), (3)}

As nitrosaminas são compostos voláteis liberados dos artefatos elastoméricos durante as etapas de processamento e armazenamento, deixando claro que o risco está presente não só para quem utiliza os produtos, mas também para quem fabrica e transporta esses materiais. ^{(1), (2)}

A etapa de processamento é composta pela mistura dos componentes seguida da vulcanização (sistema de cura) em que são utilizados aditivos como: agentes de cura, responsáveis pela formação das ligações cruzadas, e aceleradores que ajudam a acelerar essa formação ⁽⁴⁾. Estes últimos são os maiores causadores do surgimento das nitrosaminas, pois alguns deles, como é o caso do Dissulfeto de Tetrametiltiuram (TMTD), contêm em sua molécula grupos de aminas secundárias que, quando entram em contato com compostos nitrosantes ou grupos NO_x, formam essas substâncias carcinogênicas. ^{(1), (2)}

Nesse sentido, este trabalho tem o objetivo de buscar alternativas para tentar substituir estes aceleradores formadores de nitrosaminas por outros, como por exemplo o Dissulfeto de tetrabenziltiuram (TBzTD) e o N-terc-Butil-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS) que são livres de tais substâncias e verificar se há perda das propriedades mecânicas, térmicas, de resistência química, reológicas e morfológicas dos compostos contendo os aceleradores TBzTD e TBBS em relação ao composto contendo TMTD.

Para tanto, foi realizada uma série de ensaios de caracterização, tais como, ensaio de Tração, Dureza Shore A, Deformação Permanente por Compressão (DPC), Abrasão, ensaio de Determinação do Grau de Inchamento de Compostos Vulcanizados por Imersão em Solvente, Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a possibilidade de substituir aceleradores formadores de nitrosaminas, por outros, como o TBzTD e o TBBS, que não formem tais substâncias e que não apresentem perdas nas propriedades mecânicas, térmicas e químicas do composto.

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Produzir compostos, através da formulação estudada, variando apenas o agente de aceleração;
- ✓ Avaliar cada composto por meio de ensaios reológicos, mecânicos, térmicos, de resistência química e morfológicos;
- ✓ Avaliar o desempenho de cada acelerador empregado através dos resultados dos ensaios de caracterização e determinar qual o agente acelerador proposto pode substituir o TMTD.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Elastômeros

Os elastômeros, popularmente chamados de borrachas, são materiais poliméricos de cadeia longa, alto peso molecular e que possuem propriedades específicas, como a capacidade de alongar-se quando submetido a uma força e de recuperar-se elasticamente quando esta for cessada, sem que haja perda significativa da sua forma e dimensões, em um processo reversível. Esta propriedade, no entanto, só é possível após o material passar por um processo de reticulação das cadeias. ^{(5) (6) (7)}

O termo “borracha” é comumente empregado para descrever a matéria-prima utilizada para a produção do elastômero, podendo este ser do tipo natural ou sintético. A borracha natural (polímero cis-poli-isopreno) é encontrada na natureza, na forma de látex, obtido através da extração das seringueiras, e apesar de constituir um terço do total do mercado consumidor de borrachas no mundo, vem sendo substituída por borrachas sintéticas, que surgiram com o intuito de reproduzir e aprimorar as propriedades encontradas na borracha natural. ⁽⁷⁾

As borrachas sintéticas mais importantes possuem estruturas diênicas, também presentes na borracha natural. Estas são obtidas pelo processo de poliadição e podem ser: homopolímeros, como o polibutadieno (BR), o poli-isopreno (IR) e o policloropreno (CR), ou copolímeros, como o copolímero de butadieno e estireno (SBR), o copolímero de etileno, propileno e dieno não-conjugado (EPDM) e o copolímero de butadieno e acrilonitrila (NBR). As obtidas pelo processo de policondensação formam produtos com características especiais e de uso limitado. ^{(4), (7)}

Para que um material seja considerado um elastômero, deve-se levar em conta não só as propriedades elásticas de cada molécula, mas também a forma como as moléculas são mantidas unidas umas às outras, formando uma estrutura coerente, ou seja, devem seguir os seguintes requisitos:

- ✓ Possuir grandes segmentos poliméricos com mobilidade suficiente para que possam rotacionar;
- ✓ Forças secundárias fracas entre as moléculas para que uma não impeça o movimento da outra;

- ✓ A interligação entre segmentos de cadeias em alguns pontos ao longo do seu comprimento, formando uma rede tridimensional, onde as moléculas não podem mais se mover de forma independente. ⁽⁸⁾

3.2. Reticulação, Vulcanização e as Ligações Cruzadas

Estas ligações têm o nome de ligações cruzadas ou reticulações e têm a função de unir segmentos de cadeia, formando assim uma rede tridimensional elástica a qual é responsável pelas propriedades elastoméricas do produto final. ^{(6), (9)} A Figura 1 mostra exemplos de cadeias com e sem reticulações.

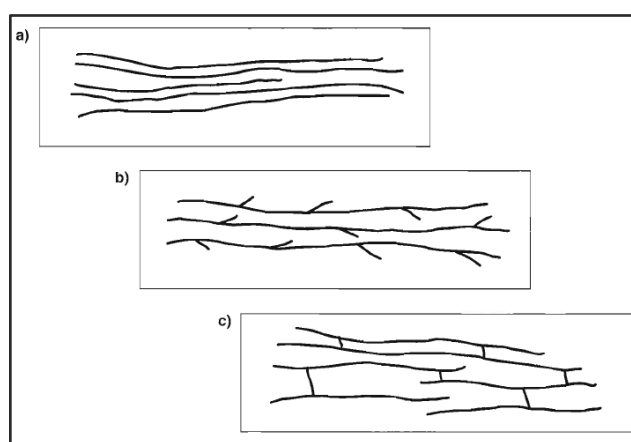


Figura 1 - Exemplos de configuração das cadeias macromoleculares a) sem ramificação b) Com ramificação c) Reticulada ou com ligações cruzadas ⁽⁹⁾

Coran (1994) ainda define que uma reticulação pode ser: um grupo de átomos de enxofre em uma pequena cadeia, apenas um átomo de enxofre, uma ligação entre dois átomos de carbono, um radical orgânico polivalente, um agrupamento iônico ou um íon de metal polivalente. Na Figura 2 há um esboço da formação das ligações através da utilização de enxofre como agente de cura.

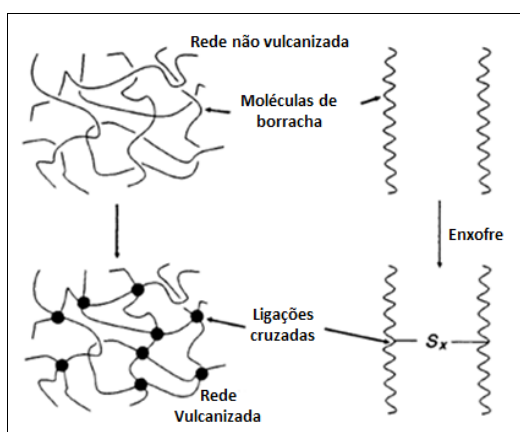


Figura 2 - Ilustração do processo de vulcanização das cadeias de um polímero. ⁽¹⁰⁾

A etapa de cura de compostos de borracha pode ser feita através do uso de diferentes agentes, tais como, peróxidos orgânicos, agentes fenólicos e quinoides, porém a utilização de enxofre como agente de cura corresponde a mais de 90% das escolhas e, neste caso, esse processo denomina-se Vulcanização.⁽⁴⁾

Vulcanização pode ser definida como um processo no qual ocorre a formação de ligações intermoleculares (ligações covalentes ou pontes-de-hidrogênio, por exemplo) e estas fazem com que a força de retração do material seja aumentada, conseqüentemente, a resistência à deformação permanente também, sendo que, esta força é diretamente proporcional ao número de segmentos de cadeia formados e este número depende da quantidade de ligações formadas. A vulcanização, portanto, é um processo de formação de junções de rede pela inserção de reticulações entre cadeias de polímero.^{(9), (10)}

Após a etapa de vulcanização a borracha torna-se insolúvel e não pode ser reprocessada, portanto é importante que esta seja a etapa final do processo, em que o artefato adquirirá sua forma final.⁽¹⁰⁾

A presença destas ligações interfere também em outras propriedades, como pode ser observado na Figura 3. Há um incremento nos valores do módulo elástico, que é uma medida do componente elástico no comportamento reológico do composto. No entanto há um decréscimo na histerese, que é a relação entre o componente viscoso e o componente elástico quando o material é submetido à deformação. Também pode ser definida como a medida da energia dissipada, ou não armazenada pela rede elástica.⁽¹⁰⁾

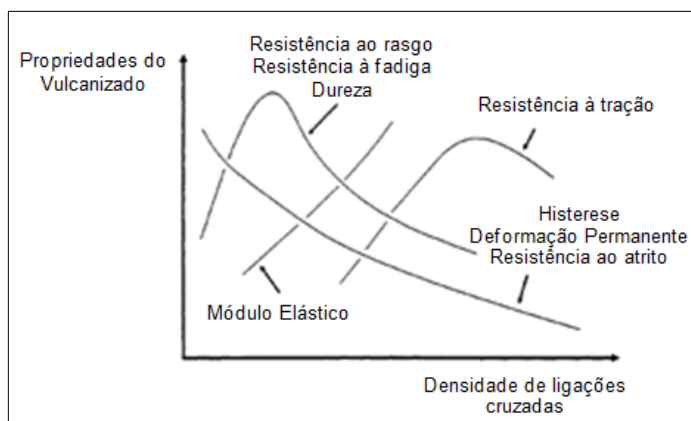


Figura 3 - Propriedades do vulcanizado em função da densidade de ligações cruzadas⁽¹⁰⁾

Propriedades como dureza, resistência à fadiga e ao rasgo estão relacionadas com a quantidade de energia necessária para que haja ruptura no material, ou seja, com a quantidade de energia que é absorvida pelo material e, ao contrário da histerese, são maximizadas com pequenos aumentos da densidade de ligações, porém diminuem com aumentos excessivos. Já a resistência à tração tende a aumentar mais conforme aumenta a densidade de ligações.⁽¹⁰⁾

3.3. Agentes de cura, aceleradores e ativadores

Materiais que têm a capacidade de formar ligações entre as cadeias do polímero, normalmente são chamados de agentes de vulcanização ou cura.⁽¹¹⁾ O enxofre continua sendo o principal agente de vulcanização para elastômeros insaturados, como é o caso da NR, NBR e SBR. No entanto, para melhores propriedades de resistência ao calor e para não interferir nas propriedades elétricas, quando essas são necessárias, o uso do enxofre não é o mais adequado, pois ele introduz grupos polares na matriz polimérica. O ideal nesse caso são agentes de cura do tipo peróxidos orgânicos que introduzem reticulações carbono-carbono ao invés de carbono-enxofre.⁽¹²⁾

Inicialmente, a vulcanização foi realizada sem auxílio de aceleradores, porém o tempo para formação das ligações cruzadas era muito extenso, mesmo com a adição de ativadores como óxido de zinco, deixando o processo sem importância comercial.⁽¹⁰⁾

O processo de vulcanização utilizando-se aceleradores iniciou-se no início do século XX, com o surgimento da Anilina. Devido a sua alta toxicidade, foram sendo feitas combinações desta com outros produtos até o desenvolvimento de aceleradores como o tiocarbanilida, guanidina e os ditiocarbamatos que até hoje são considerados os mais ativos quanto à taxa de reticulação, no entanto não fornecem resistência à pré-cura. Em resposta a essa necessidade, mais tarde surgiram os aceleradores com ação retardada.^{(4), (11)} A Figura 4 mostra a história do surgimento dos aceleradores.

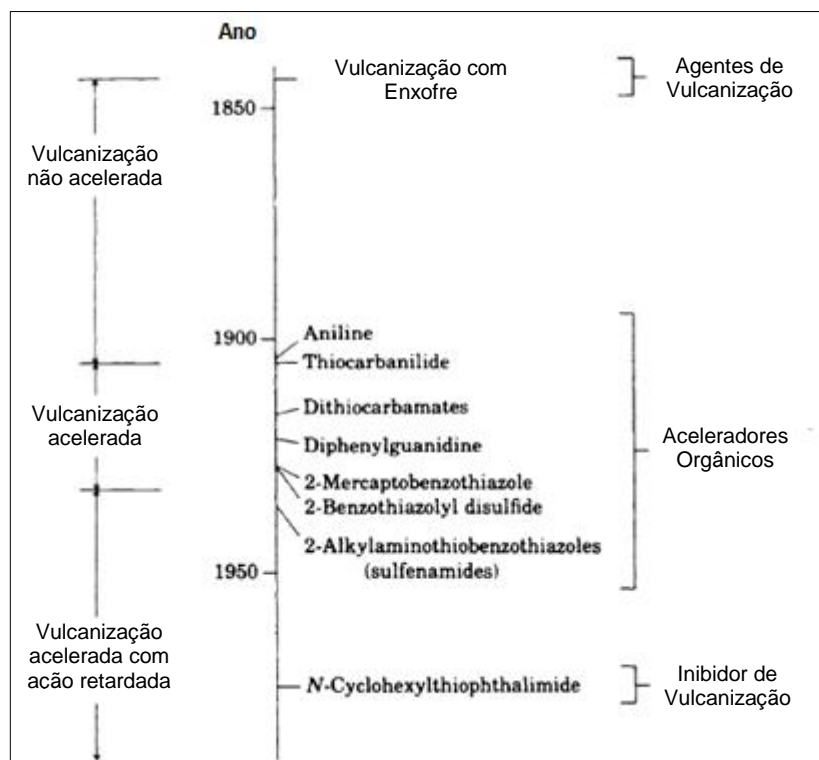


Figura 4 - O progresso da história da vulcanização por enxofre (Traduzido).⁽¹⁰⁾

Existe uma grande variedade de aceleradores e inúmeras combinações são possíveis entre eles. Podem ser classificados de diferentes maneiras: inorgânicos ou orgânicos, ácidos ou básicos, por tipo químico ou pela velocidade de cura (lento, médio, semi-ultra e ultra). Há também uma classificação quanto a sua função podendo ser primário ou secundário.⁽⁴⁾

Aceleradores primários são geralmente eficientes (cura rápida), conferem boa segurança de processamento aos compostos de borracha, exibindo um amplo patamar de vulcanização com densidade de reticulação relativamente baixa e permitem um bom desenvolvimento do módulo. Os sulfenamidas e tiazóis são exemplos de aceleradores desse tipo⁽⁴⁾.

Aceleradores secundários normalmente são utilizados junto com um acelerador primário e este em maior quantidade. Essa combinação é bastante favorável, pois resulta em uma vulcanização muito mais rápida, mas com bom tempo de segurança, resultando em propriedades muito melhores dos vulcanizados. Alguns exemplos desse tipo de aceleradores são os Ditiocarbamatos, Ditiofosfatos e os Thiurans.⁽⁴⁾

Na Figura 5 estão representadas as estruturas químicas destes aceleradores.

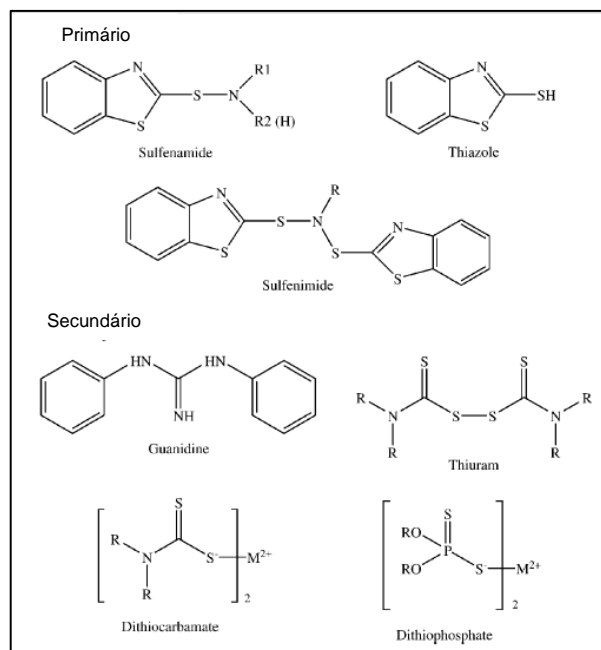


Figura 5 - Estrutura química genérica dos aceleradores (Traduzido). ⁽⁴⁾

Através dessas combinações foram criados sistemas de cura que se dividem em: convencional (CV). Semi-eficiente (SEV), e Eficiente (EV). Os sistemas convencionais são aqueles em que os teores de enxofre são maiores em relação aos aceleradores, oferecem melhores propriedades elásticas e dinâmicas, mas pior resistência térmica e maior probabilidade de reversão devido à floculação da sílica. Os sistemas EV possuem baixo teor de enxofre e alto teor de aceleradores e são usados em compostos que necessitam alta resistência à temperatura e à reversão. Quando se quer obter níveis ótimos de propriedades, mecânicas, de reversão, flexão e propriedades dinâmicas, são utilizados sistemas SEV, os quais contêm níveis intermediários de enxofre e acelerador ⁽⁴⁾ Na Tabela 1 estão descritas as quantidades, tanto de enxofre, quanto de acelerador para cada sistema.

Tabela 1 - Quantidades de enxofre e acelerador para cada sistema. ⁽⁴⁾

Tipo de sistema	Enxofre (phr)	Acelerador (phr)	Razão A/E*
CV	2,0 - 3,5	1,2 - 0,4	0,1 - 0,6
SEV	1,0 - 1,7	2,4 - 1,2	0,7 - 2,5
EV	0,4 - 0,8	5,0 - 2,0	2,5 - 12

*A/E: A: Acelerador e E: Enxofre.

Os ANEXOS 1 e 2 apresentam os aceleradores mais utilizados na vulcanização separados por famílias. Já a Tabela 2 fornece comparações das diferentes classes de aceleradores com base em suas taxas de vulcanização.

Tabela 2 - Comparação de diferentes famílias de aceleradores com relação à taxa de vulcanização (adaptado pela autora). ⁽⁴⁾

Classe / Família	Taxa de Vulcanização
Aldeído-amina	Lenta
Guanidinas	Média
Tiazóis	Médio-Rápida
Sulfenamidas	Rápida, com início retardado
Sulfenimidas	Rápida, com início retardado
Ditiofosfatos	Rápida
Tiurans	Muito Rápida
Ditiocarbamatos	Muito Rápida

A Figura 6 mostra um exemplo de comportamento de diferentes aceleradores em um composto de NR com sistema de vulcanização convencional.

Aceleradores da família dos Thiurams e ditiocarbamatos são mais rápidos, mas possuem um tempo de pré-cura (scorch) relativamente baixo o que acaba interferindo no tempo de fluidez do composto dentro do molde antes que aconteçam as reações de cura. Por esse motivo, os Thiurams são bastante utilizados para a produção de produtos resistentes à baixas temperaturas, para artigos produzidos por moldagem por impressão ou injeção com tempos de vulcanização muito curtos, na fabricação de perfis por vulcanização contínua e na fabricação de tubos de pneu à base de borracha butílica. ⁽¹¹⁾

Os tiazóis (por exemplo, MBTS) e guanidinas (por exemplo, DPG) são aceleradores lentos e raramente utilizados sozinhos. Por outro lado, as sulfenamidas (por exemplo, TBBS) exibem um excelente tempo de pré-cura e uma taxa de vulcanização moderada com um bom desenvolvimento de torque. ⁽⁴⁾ Quanto mais básica for a amina associada, menor será o tempo de pré-cura e maior será a taxa de cura. O TBBS proporciona não só um maior tempo de pré-cura como também

produz um vulcanizado de módulo superior, permitindo maior economia de uso em módulo igual.⁽¹¹⁾

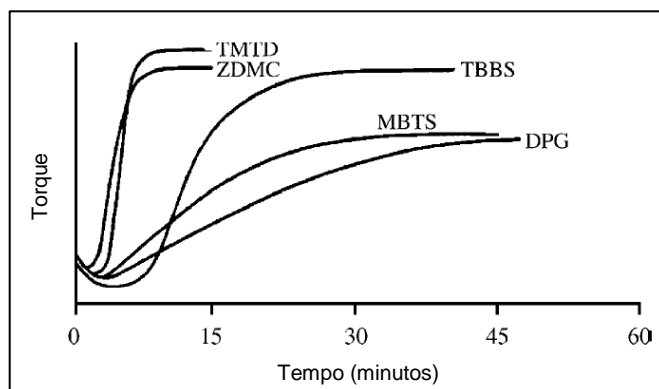


Figura 6 - Comportamento de diferentes aceleradores em um sistema convencional (acelerador/enxofre - 0,5/2,5phr) (traduzido).⁽⁴⁾

Alguns aceleradores, como é o caso do DTDM e do TMTD, podem atuar também como doadores de enxofre. Normalmente são utilizados para esse fim quando a quantidade de enxofre na mistura não pode ser alta. Um exemplo é quando se necessita de boa resistência a altas temperaturas, e neste caso as ligações polissulfídicas geradas pelo enxofre não são ideais. Os doadores de enxofre têm a capacidade de transformar essas ligações polissulfídicas em monossulfídicas e dissulfídicas, que são mais resistentes a altas temperaturas.⁽⁴⁾

Mesmo diante de tantas vantagens, esses produtos estão tendo seu uso bastante restrito devido a preocupações com a natureza cancerígena das N-nitrosaminas (NA) formadas a partir dos grupos de amina. Os aceleradores derivados de amina secundárias, por exemplo MBS, TMTD, TETD e TMTM se enquadram nesta categoria. A solução para isso foi a introdução de ultra-aceleradores livres de nitrosamina ou que não formam tais compostos, como o TBzTD, por exemplo.⁽⁴⁾

Para que a atuação dos aceleradores orgânicos e dos sistemas de cura seja bem aproveitada, é indispensável o uso de ativadores, os quais podem ser inorgânicos ou orgânicos. Normalmente são utilizados como ativadores inorgânicos alguns óxidos, como o óxido de zinco, magnésio e chumbo. Entre estes, o mais utilizado é o óxido de zinco, pois ele não só tem a função de ativar o sistema de cura, como também pode ser considerado parte do sistema. Já para ativadores orgânicos, os mais importantes são ácidos gordurosos, embora também sejam

utilizadas aminas fracas, guanidinas, ureias, tioureias, amidas, polialcoóis e aminoácidos. ⁽¹³⁾

A grande preponderância de compostos de borracha hoje usa uma combinação de óxido de zinco e ácido esteárico como sistema de ativação. Vários estudos foram publicados sobre os efeitos das variações nas concentrações desses ativadores. Em geral, o uso dos ativadores de óxido de zinco e ácido esteárico melhora a taxa e a eficiência da vulcanização acelerada de enxofre. ⁽¹³⁾ A Figura 7 mostra a ação de alguns ativadores no sistema de cura.

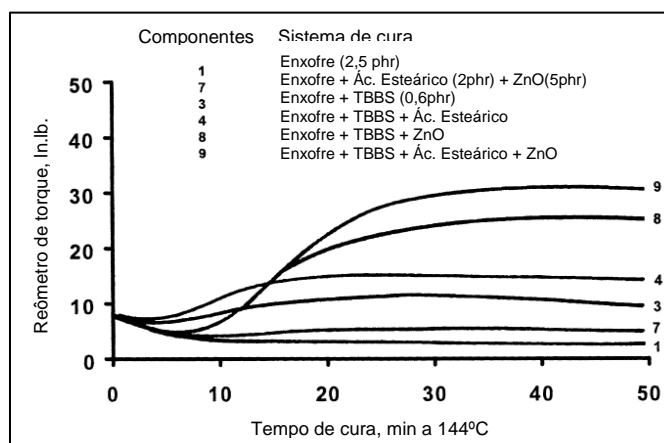


Figura 7 - Efeito da ação dos ativadores no sistema de cura (100phr NR). ⁽¹³⁾

3.4. Formulação dos compostos elastoméricos

As propriedades tecnológicas dos polímeros, de forma geral, dependem ainda da formulação utilizada e do processamento do material com que serão fabricados os corpos-de-prova para ensaios específicos e as peças finais. ^{(7), (14), (15), (16)}

Para que o produto final obtenha as propriedades exigidas, é preciso que alguns cuidados sejam tomados no preparo da formulação, tais como: analisar a quantidade necessária de cada componente, a compatibilidade entre eles e o método de processamento que será utilizado. ⁽⁷⁾

Cada componente de uma formulação possui uma função específica e produz um impacto nas propriedades, processabilidade e no preço do material. Uma formulação genérica para um composto de borracha normalmente contém: elastômero, cargas, plastificantes, ativadores, sistema de vulcanização ou sistema de cura, aceleradores e sistema de proteção. ^{(14), (15), (16), (17)} Exemplos de formulações para compostos de borracha são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Exemplo de formulações de compostos de borracha nitrílica (a) composto genérico, (b) solado, (c) mangueiras ⁽¹⁵⁾

Ingredientes	Quantidades (phr) (a)	Quantidades (phr) (b)	Quantidades (phr) (c)
NBR 33% ACN (e)	100		
NBR 22% ACN (e)		100	
NBR 39% ACN (e)			100
Ác. Esteárico (at)	2	1	1
ZnO (at)	5	5	5
Vanfre AP-2 (ap)	2		
Negro de fumo (cr)	75		
Sílica precipitada (cr)		40	
Silicato de Alumínio (cr)			65
Caulim (ce)			50
Dióxido de Titânio (ce)		5	15
DBP (p)	12,5		
Cera microcristalina (p)			2
Resina Cumarona (p)	12,5		
Agente antiestético (ap)			10
Agerite Stalite S (ao)	1,5		
PEG (i)			5
Factis (p)			10
Strucktol WB16 (p)		25	
Antioxidante fenólico (ao)		1	1,5
Enxofre (ac)	1,75	1,8	
TBBS (ace)	0,7		
TMTD (ace)		0,5	3
MBTS (ace)		1,2	
CBS (ace)			3

phr: partes por cem de borracha; e: elastômero; at: ativador; ap: auxiliar de processo; cr: carga reforçante; ce: carga de enchimento; ao: antioxidante; i: inibidor; p: plastificante; ac: agente de cura; ace: acelerador

3.5. Copolímero de butadieno e acrilonitrila (NBR)

Conhecida como borracha nitrílica, o copolímero de butadieno e acrilonitrila é muito utilizado devido a sua alta resistência a solventes apolares. Um dos campos de maior aplicação é na indústria automotiva onde é utilizado na fabricação de artefatos que ficam em contato direto com combustíveis, tais como O-rings, juntas, diafragmas. Ainda pode ser usado na fabricação de luvas, correias, isolamento de fios e cabos, tubos/tampas de mangueira, rolos, juntas isolantes para aparelhos de som, calçados/produtos para calçados e produtos diversos.^{(11), (17), (18), (19)}

Existem inúmeras variações nas composições contendo NBR, tais como percentual de acrilonitrila (15 a 51%), monômeros adicionais, peso molecular, distribuição do peso molecular, teor de ramificações, microestrutura e estabilizantes incorporados no produto. Entre esses, o percentual dos monômeros é o fator que mais influencia nas características do produto final, sendo assim, a aplicação do produto está diretamente relacionada com a composição do elastômero.^{(15), (18)}

A estrutura química da NBR é composta por grupamentos polares nitrila e por duplas ligações (geradas pelo monômero butadieno). A polaridade do grupamento nitrila faz com que aumente a resistência a óleos e solventes à base de hidrocarbonetos, o valor da Tg do elastômero, a flexibilidade e a resistência à abrasão, ao passo que, para resistência a baixas temperaturas, deve-se utilizar um baixo teor de acrilonitrila, ou seja, à medida que o teor de nitrila aumenta, a borracha torna-se mais plástica e menos compatível com plastificantes. As ligações duplas permitem a vulcanização com enxofre, no entanto deixam o material suscetível à oxidação e ataque por ozônio.^{(15), (18), (19)}

Na Tabela 5 estão relacionadas algumas propriedades da NBR com o teor de acrilonitrila, sendo que a direção das setas indica um aumento das propriedades. Na Figura 8 é possível observar uma estrutura química para a borracha de NBR destacando três possíveis conformações de isomeria dos meros do butadieno.

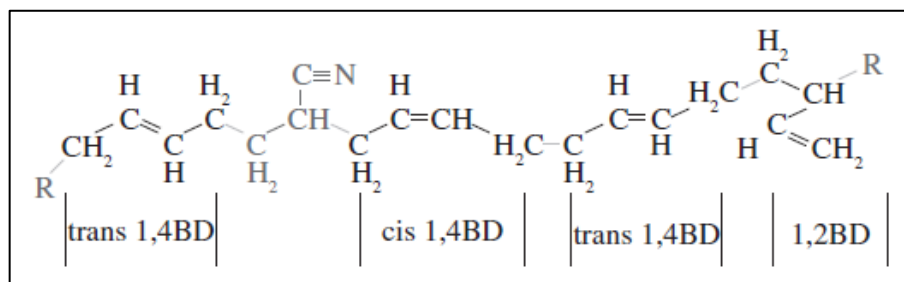


Figura 8 - Exemplo de uma possível estrutura para a borracha de NBR.⁽¹⁸⁾

Tabela 4 - Propriedades na NBR relacionado com o teor de acrilonitrila. ⁽¹⁸⁾

NBR com menor percentagem de acrilonitrila	Propriedades	NBR com maior percentagem de acrilonitrila
	Processabilidade	→
	Taxa de cura com enxofre	→
	Resistência a óleos	→
	Compatibilidade com polímeros polares	→
	Impermeabilidade a gases e ar	→
	Resistência à tração	→
	Resistência ao envelhecimento	→
←	Taxa de cura com peróxido	
←	Resiliência	
←	Histerese	
←	Flexibilidade a baixas temperaturas	

3.6. Cargas

As cargas são utilizadas nos compostos elastoméricos com a função de diminuir custo e/ou reforçar a matriz da borracha, resultando em incrementos no módulo de armazenamento e perda na histerese. O negro-de-fumo é atualmente a carga mais utilizada na produção de elastômeros, seguida da sílica, do carbonato de cálcio e da argila. ^{(11), (20)}

A sílica precipitada é a melhor carga branca de reforço e a mais próxima, em propriedades, do negro-de-fumo. ⁽¹¹⁾ Para que ela consiga atuar de forma reforçante, é necessário que ela esteja bem dispersa na matriz do composto e, como a sílica é uma carga de caráter ácido e polar, necessita da presença de um agente de acoplamento, o qual auxiliará na interação da carga com a matriz apolar. Quanto menor for a interação carga-carga e, consequentemente, maior a interação carga-matriz, melhor será a dispersão. ^{(12), (21)} Caso não haja boa dispersão, os tempos de

cura podem ser longos demais, as taxas de cura muito lentas e também poderá haver perda da densidade de reticulação em borrachas curadas com enxofre.⁽²¹⁾

As sílicas consideradas de alta dispersão possuem estrutura maior e menos frágil comparadas às sílicas convencionais. Uma forte característica desse tipo de sílica é a alta porosidade agregada que permite a entrada do polímero com maior facilidade, enquanto que as convencionais tendem a se aglomerar dificultando a penetração da matriz e diminuindo a interação com a mesma e, desta maneira, diminuindo o reforço.⁽¹¹⁾

Outro inconveniente com a substituição do negro-de-fumo pela sílica é a incapacidade desta em impedir que ocorra o fenômeno da reversão da cura. O negro-de-fumo, diferente da sílica, possui na superfície da sua estrutura radicais que interagem e extinguem os radicais livres presentes na superfície do polímero. Uma maneira de contornar este problema é utilizar quantidades maiores de antioxidante, como o N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD), por exemplo.⁽¹⁰⁾ Contudo a utilização de cargas brancas permite trabalhar com um leque maior de opções devido à possibilidade de se obter artefatos de outras cores que não o preto.⁽¹³⁾

3.7. Auxiliares de Processo

Os auxiliares de processo são definidos como qualquer material que, usado em pequenas dosagens, melhora as características do processo sem afetar significativamente as propriedades físicas.⁽¹²⁾

Plastificantes são adicionados à mistura com o intuito de auxiliar no processamento dos compostos elastoméricos, reduzindo a viscosidade, acelerando a incorporação e facilitando a dispersão das cargas e reduzindo a demanda de energia, e também com intuito de ajustar algumas propriedades físicas do vulcanizado, como a redução da dureza e o aumento do alongamento. Pode ainda reduzir a temperatura de transição vítrea e o módulo elástico. Isso resulta em uma maior flexibilidade do vulcanizado, redução do módulo estático e da resistência à tração. Em compostos de NBR também servem para melhorar as propriedades a baixas temperaturas. Neste caso os mais utilizados são os tipo ésteres, óleos aromáticos e derivados polares que podem ou não ser extraíveis dependendo da aplicação do artefato.^{(12), (15)} Antes de adicionar o plastificante, deve-se ter certeza que este não irá prejudicar as propriedades do material, mecânicas, de

envelhecimento e elétricas, por exemplo. Não devem migrar, mas devem ter boa compatibilidade. ^{(12), (13)}

A adição de lubrificantes como cera de parafina, ácido esteárico e estearato de zinco, interfere no fluxo do composto, auxiliando no processamento e fazendo com que a mistura não seja aderida aos rolos, além de facilitar a extrusão e a calandragem. ⁽¹²⁾

3.8. Propriedades *versus* Ligações Cruzadas

As ligações cruzadas estão diretamente relacionadas com as propriedades dos elastômeros. No caso da interação com solventes resulta no inchamento do material causado pela absorção do solvente pela borracha, às vezes seguida pela extração de constituintes solúveis. Normalmente a absorção é maior que a extração resultando em um aumento de volume do material. ⁽²²⁾

Um dos fatores que mais influencia o mecanismo de dissolução e inchamento frente a solventes é o tipo de ligação química entre as cadeias dos polímeros. No caso dos elastômeros, como suas cadeias são reticuladas, ou seja, possuem alta energia de ligação, não são passíveis de rompimento pela ação de solventes, isso faz com que, normalmente, esses materiais sejam insolúveis. Uma vez que não há dissolução, quando esses materiais são expostos a fluidos “quimicamente compatíveis”, acontece o inchamento ou intumescimento destes, pois o fluido consegue se inserir entre as cadeias do polímero sem rompê-las. O inchamento ocorre até um certo grau de equilíbrio e este depende da densidade de ligações cruzadas existentes, sendo que, quanto maior a densidade, menor será o inchamento. ⁽⁵⁾ A Figura 9 ilustra a interação entre um solvente e um material reticulado.

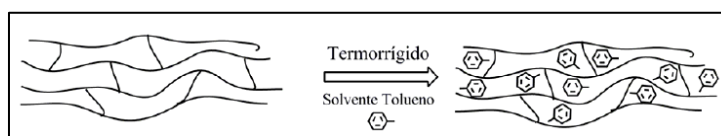


Figura 9 - Interação de polímeros reticulados com solventes. ⁽⁵⁾

Existem diferentes maneiras de determinar a densidade de ligações cruzadas em um material. Uma delas é através do percentual de inchamento do corpo-de-prova pela imersão em solvente. Outra maneira é através do cálculo desenvolvido por Flory-Rehner, que está descrito nas Equação 1 e Equação 2, em que primeiro é feito um cálculo da fração volumétrica do polímero com sua rede tridimensional

inchada em equilíbrio com o solvente (V_r). Considera-se que após sete dias de imersão o polímero está em equilíbrio com o solvente. Tendo o valor de V_r , o parâmetro de solubilidade do polímero (χ_1) e o volume molecular do solvente utilizado (V_1) é possível calcular a densidade de ligações cruzadas por unidade de volume (ν_e).⁽⁵⁾

$$V_r = \frac{\text{Massa da borracha seca} / \text{Densidade da borracha seca}}{\frac{\text{Massa da borracha seca}}{\text{Densidade da borracha seca}} + \frac{\text{Massa de solvente absorvido pela amostra}}{\text{Densidade do solvente}}}$$

Equação 1 - Equação para cálculo fração volumétrica do polímero com sua rede tridimensional inchada em equilíbrio com o solvente (traduzido).⁽⁵⁾

$$\nu_e = \frac{-[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi_1 V_r^2]}{[V_1(V_r^{1/3} - V_r) / 2]}$$

Equação 2 - Equação de Flory-Rehner para cálculo da densidade de reticulação por unidade de volume.⁽⁵⁾

Quando se trata de resistência térmica, as ligações cruzadas atuam interferindo em transições de segunda ordem, como é o caso da temperatura de transição vítrea (T_g). A restrição causada pelas reticulações impede o movimento e a flexibilidade das cadeias. Porém essas mudanças não geram picos nos gráficos do DSC, apenas deslocamentos da linha de base em forma de S.^{(23), (24)}

Interferem também no valor da tensão requerida para deformar o material, sendo que, quanto maior o tamanho da cadeia entre duas reticulações, ou quanto menor o número de reticulações, menor a tensão para atingir um dado estiramento.^{(7), (25)}

Na região elástica, a curva de tração-deformação se apresenta como uma linha reta cuja inclinação, isto é, seu coeficiente angular, é o módulo de elasticidade ou módulo de Young do material. Esse tipo de elasticidade é apenas ligeiramente afetado pela temperatura. Nos elastômeros, esse tipo de deformação é mais evidente quando estes materiais estão abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g ou ainda, quando estão reticulados.⁽⁷⁾ A Figura 10 mostra um exemplo de curvas desse tipo de material.

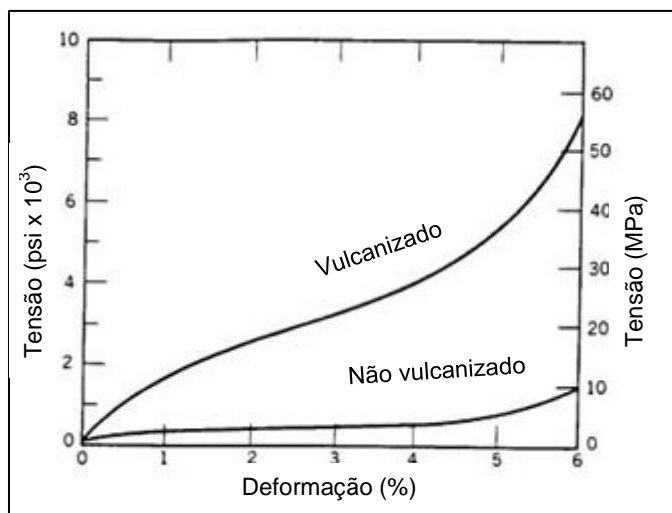


Figura 10 - Curvas tensão-deformação para materiais elastoméricos vulcanizados e não vulcanizados (Traduzido). ⁽²⁶⁾

A mobilidade dos segmentos interfere na resistência à abrasão a qual está associada ao desgaste do material durante o uso. Isso também pode ocorrer devido às interações carga/polímero e carga/carga, podendo ainda indicar a ocorrência de uma rede formada por aglomerados da carga ⁽²⁷⁾ e ainda há trabalhos que comprovam a relação entre a resistência à abrasão com a variação da Tg do material. ⁽²⁸⁾

Já a deformação permanente à compressão está relacionada com degradação oxidativa da borracha, porém também há uma relação com o sistema de cura utilizado e a densidade de ligações cruzadas. ⁽²¹⁾

3.9. Processamento

Após a obtenção da formulação, os compostos passam para as etapas de mastigação e mistura. A mastigação tem por finalidade plastificar o elastômero, não só para facilitar a incorporação dos diversos ingredientes da formulação, como torná-lo suficientemente plástico, ou seja, viscoso, a fim de permitir as demais fases do processamento, o tempo e a temperatura empregada são fatores muito importantes nesta etapa. Feito isso, passa-se para a etapa de mistura dos componentes que se destina a produzir uma incorporação completa e dispersão uniforme de todos os ingredientes da formulação no elastômero. Esta operação deve seguir alguns requisitos como tempo, temperatura e ordem de incorporação de materiais. Caso não seja obtida uma boa dispersão, pode ocorrer a formação de

grãos, grumos ou ainda porosidade no composto, deste modo interferindo nas propriedades finais do produto. ^{(7), (13), (18)}

Para a realização dessas etapas, podem ser utilizados dois diferentes tipos de misturadores.

3.9.1. Misturador fechado – Banbury

O misturador fechado com rotores do tipo Banbury consiste essencialmente de uma câmara de mistura fechada com dois rotores tangenciais que giram em sentido contrário e com velocidades diferentes. A ação da mastigação tanto se dá entre os rotores, como entre a câmara e os rotores. Normalmente esta câmara é acoplada em um reômetro de torque. ⁽²⁹⁾

3.9.2. Misturador aberto – Cilindro

O misturador aberto ou cilíndrico consiste em dois cilindros que giram em sentido contrário e com velocidades diferentes, trata-se de um equipamento indispensável, dado sua versatilidade, pois tanto podem ser preparadas misturas, plastificar elastômeros, acelerar e laminar compostos, ou ainda reprocessar retalhos e rebarbas. ⁽²⁹⁾

3.9.3. Reômetro – RPA

Na avaliação das propriedades de um polímero é necessário considerar a fluência da massa, que envolve força e deformação ao longo do tempo, a uma dada temperatura. Assim, são exigidas algumas informações de caráter reológico. Entre estas informações estão contidos também os parâmetros de cura. ⁽⁷⁾

O ensaio reológico com o composto cru é realizado através do auxílio de um equipamento chamado reômetro. A amostra é colocada entre os platôs do equipamento e submetida a oscilações sob temperatura constante e pré-determinada (temperatura de vulcanização). ⁽⁴⁾ A Figura 11 mostra o esquema de como este processo ocorre.

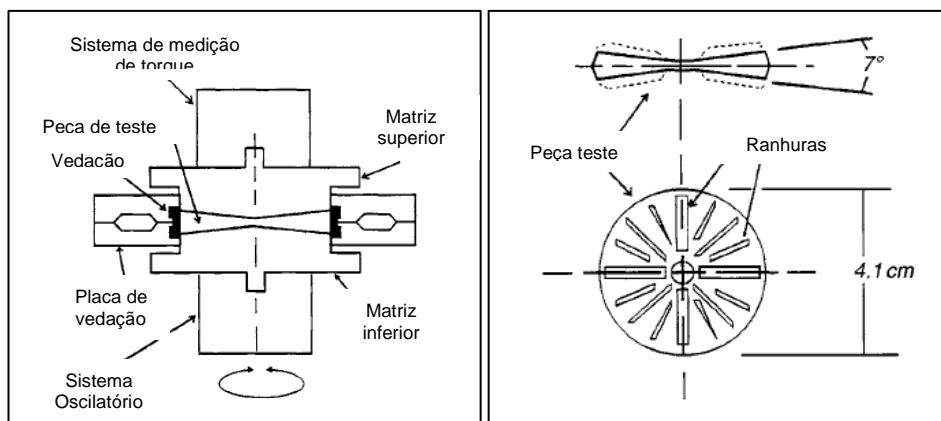


Figura 11 - Esquema de funcionamento do RPA. ⁽⁴⁾

A vulcanização é medida pelo aumento do torque necessário para manter uma certa amplitude dessas oscilações, que por sua vez é proporcional à queda no módulo elástico de baixa deformação. Como este torque é medido sob uma elevada temperatura de vulcanização, a porção dele devido a efeitos viscosos é mínima e, portanto, assume-se que o aumento de torque durante a vulcanização é proporcional ao número de ligações cruzadas formadas por unidade de volume de borracha. ⁽⁴⁾

O equipamento fornece um gráfico de torque *versus* tempo (curva reométrica), o qual está exemplificado na Figura 12, e dele são retirados todos os parâmetros de cura necessários para que seja possível vulcanizar o composto. ⁽⁴⁾

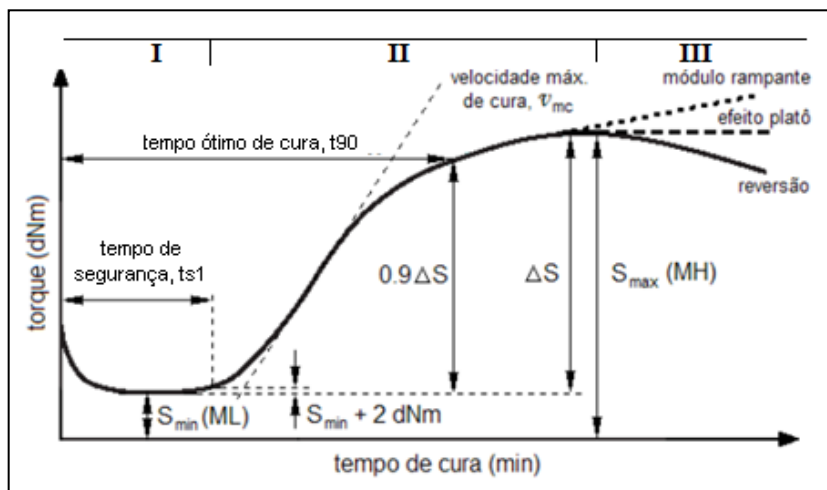


Figura 12 - Exemplo de curva reométrica típica para um elastômero. ⁽⁴⁾

A curva reométrica fornece uma amostragem completa de toda cinética de formação das ligações cruzadas, sendo amplamente utilizada para controlar a qualidade e uniformidade de compostos de borracha. Três regiões são claramente observadas: a primeira é relacionada ao período de indução, em que ocorre a

ativação do iniciador, também chamado de pré-cura ou tempo de segurança; a segunda está relacionada com a reação de cura, em que a rede tridimensional é formada. Nessa região é definida a velocidade e tempo de cura (t_{90}). Por fim, a última região, uma vez que o tempo ótimo de cura é atingido, o torque pode aumentar, manter-se estável ou diminuir (efeito chamado de reversão). A reversão consiste na perda de estruturas da rede pelo envelhecimento térmico não oxidativo, em borrachas isoprênicas ou com grande número de reticulações polissulfídicas, a temperaturas acima de 150°C. ^{(4), (11)}

Os parâmetros mais importantes obtidos no reômetro são: ^{(4), (20)}

- ✓ Torque mínimo (S_{min} ou ML): reflete razoavelmente a viscosidade de uma composição a temperatura de vulcanização considerada;
- ✓ Torque máximo: (S_{max} ou MH): representa aproximadamente o módulo do vulcanizado;
- ✓ Scorch time ou tempo de segurança (ts_1): que é o tempo necessário para aumentar o torque em 2 lbf.in acima do torque mínimo;
- ✓ Tempo ótimo de cura (t_{90}): também chamado de tempo ótimo de vulcanização, que é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo, obtido através da equação $t_{90} = (S_{max} - S_{min}) \times 0,9(S_{min})$.

3.9.4. Prensa Hidráulica

A etapa de vulcanização dos compostos é também a etapa em que ocorre o processo obtenção das peças, tanto podem ser peças para realização de ensaio de caracterização, como a peça final. A prensa hidráulica e a autoclave são os equipamentos mais utilizados para este fim. ⁽⁷⁾

Quando utilizada a prensa de compressão, tem-se um processo descontínuo, que confere ao artefato sua forma definitiva. Existem diversos tipos de prensas de vulcanização e estas podem variar quanto ao design (tipo moldura, de colunas ou moldura em C), quanto ao tipo e número de pistões (um pistão inferior, um pistão superior ou pistões múltiplos) e quanto ao sistema de aquecimento dos platôs (por resistência elétrica, vapor de água ou fluido térmico). ⁽⁷⁾

O sistema com fluido térmico ou sistema hidráulico pode operar com fluidos diversos (água ou óleo). Este sistema atua por meio de uma bomba hidráulica, a qual transfere o fluido existente no depósito da unidade energética para o cilindro

que contém o pistão, fazendo-o subir (prensas com pistão inferior). Depois de atingida a pressão adequada, a bomba para e funciona uma válvula de retenção que impede o retorno do fluido hidráulico, o que mantém o molde fechado e apertado com a pressão previamente regulada. A Figura 13 mostra um desenho esquemático desse tipo de prensa. ⁽³⁰⁾

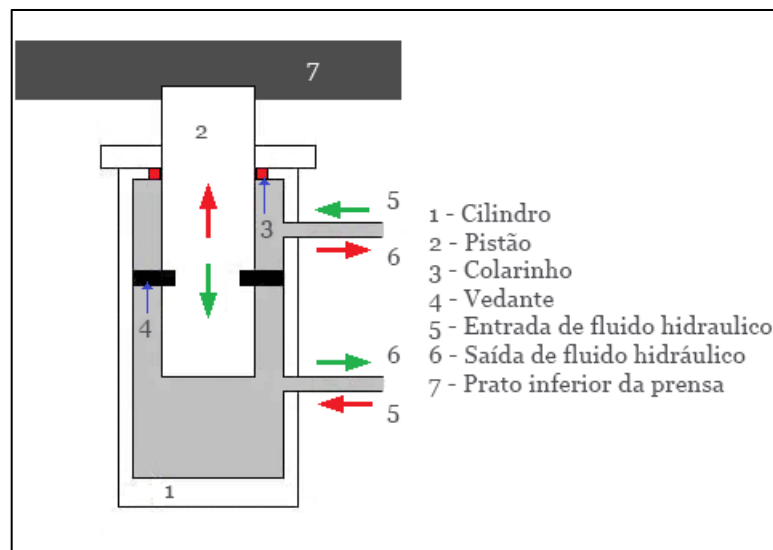


Figura 13 - Desenho esquemático de uma prensa hidráulica. ⁽³⁰⁾

O composto é comprimido dentro da cavidade de um molde construído em um determinado tipo de material, normalmente aço, e a uma determinada temperatura de vulcanização. O molde, por ser de material metálico, está dilatado quando o composto é colocado dentro da cavidade. Após completada a vulcanização, o artefato é removido do molde e passa por um processo de arrefecimento até à temperatura ambiente. Nesta etapa ocorre uma contração do material e só então ele adquire suas dimensões finais. ⁽³⁰⁾

Para que se tenha a certeza de que o material sairá com a forma e as dimensões desejadas, é preciso conhecer alguns parâmetros como: o coeficiente de dilatação térmica da borracha, a temperatura de vulcanização do composto, o material e o coeficiente de dilatação térmica do molde. ⁽³⁰⁾

3.10. Substâncias carcinogênicas – Nitrosamina

Há uma crescente preocupação sobre a presença de compostos carcinogênicos, as nitrosaminas, nos artefatos produzidos com borracha, por isso, apesar da grande demanda, seu uso vem sendo bastante limitado. ⁽¹¹⁾

Nitrosaminas são formadas através da reação de aminas secundárias com compostos nitrosantes, NOx por exemplo. Uma das causas mais prováveis do surgimento destes compostos é a decomposição de certos aceleradores. Porém, para que haja formação de nitrosaminas, estes aceleradores precisam conter aminas secundárias.⁽¹¹⁾ Os aceleradores mais utilizados pelo mercado e que formam tais substâncias estão listados na tabela da Figura 14.

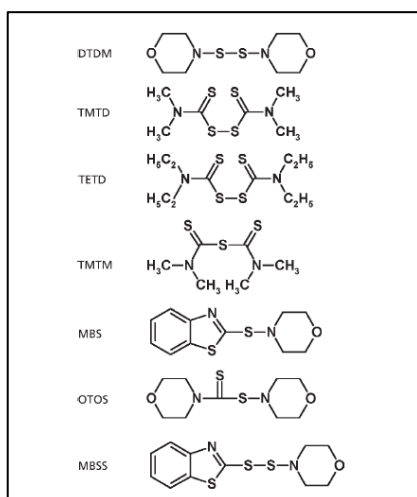


Figura 14 - Aceleradores que podem formar nitrosaminas.⁽¹¹⁾

Na tentativa de tentar contornar este problema, muitas indústrias estão investindo no desenvolvimento de aceleradores que não formem produtos carcinogênicos, mas que proporcionem características de cura, iguais ou muito próximas dos aceleradores já utilizados.⁽¹¹⁾

Entre os aceleradores formadores de nitrosaminas mais utilizados no mercado, está o dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD). Como já visto anteriormente, é um acelerador secundário da família dos Thiuram. Uma opção para substituí-lo é Dissulfeto de tetrabenziltiuram (TBzTD) que é da mesma família, possui características muito próximas e por não conter em sua estrutura molecular aminas secundárias, não forma nitrosaminas carcinogênicas. Porém são necessárias quantidades maiores para ser equivalente ao TMTD.^{(11), (31)}

Outra alternativa é o uso do N-terc-Butil-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS), acelerador primário da família dos Sulfenamidas, que devido a sua estrutura, não forma nitrosaminas. Porém é um acelerador de ação retardada e pode gerar altos tempos de cura.^{(11), (31)}

4. EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

- ✓ Borracha Nitrílica (NBR) Krynac 3345F com viscosidade Mooney de 35LM e razão acrilonitrila/butadieno de 33/67% (p/p);
- ✓ Acelerador dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD);
- ✓ Acelerador Dissulfeto de tetrabenziltiuram (TBzTD) master 70%;
- ✓ Acelerador N-terc-Butil-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS);
- ✓ Ativadores ácido esteárico e óxido de zinco;
- ✓ Agente de cura enxofre duplamente ventilado;
- ✓ Antioxidante buti-hidroxitolueno (BHT);
- ✓ Plastificante Dioctilftalato (DOP);
- ✓ Carga reforçante sílica precipitada Zeosil 185 - Rhodia;
- ✓ Reagente Tolueno PA - Quimex;
- ✓ Carbonato de Sódio anidro PA;
- ✓ Solução de Hidróxido de Sódio 5N;
- ✓ Sulfato de Sódio PA;
- ✓ Hidróxido de Bário PA;
- ✓ Hidróxido de Sódio 5mol/L;
- ✓ Diclorometano PA (DCM);
- ✓ Hexano PA;
- ✓ Solução padrão interno de N-nitrosodiisopropilamina (NDiPA);
- ✓ Solução de ácido clorídrico e hidróxido de amônio.

4.2. Metodologia

4.2.1. Preparo das amostras

Este estudo foi desenvolvido em várias etapas. Na primeira etapa, foram escolhidos os materiais e elaboradas as formulações dos compostos que seriam estudados. A composição base escolhida possui um sistema de cura eficiente (EV), ou seja, a quantidade de acelerador é maior que a quantidade de enxofre presente em cada formulação. Para a substituição de TMTD, tomou-se como base a composição química e a estequiometria da reação de ambos os aceleradores. O teor de TBzTD e TBBS foi calculado conforme o número de mols de átomos de enxofre

equivalentes, resultando em uma relação, tal que, para 1phr (partes por 100 de borracha) de TMTD sejam necessários 2,26phr de TBzTD e 1,96phr de TBBS.

Foram elaboradas três formulações, em que a única diferença entre elas é o sistema de aceleração. Foram identificadas por NBR+TMTD, NBR+TBzTD e NBR+TBBS e a proporção de cada componente da mistura está descrita na **Tabela 5**.

Na segunda etapa, sob a norma ASTM 3182, ocorreu o processo de mistura dos compostos. O equipamento utilizado foi uma Câmara de Misturas (misturador fechado) acoplada em um reômetro de torque do tipo Haake Rheomix 3000p (conforme Figura 15), os rotores utilizados são do tipo Banbury, o volume interno da câmara 379cm³, o fator de enchimento utilizado de 75%, a velocidade de rotação dos rotores foi de 60rpm e a temperatura inicial da mistura foi de 50°C.

Tabela 5 - Formulação dos compostos de NBR

Ingredientes	NBR+TMTD (phr)	NBR+ TBzTD (phr)	NBR+TBBS (phr)
NBR (33% acrilonitrila)	100,00	100,00	100,00
Óxido de zinco (ZnO)	5,00	5,00	5,00
Ácido Esteárico	1,00	1,00	1,00
Sílica - Zeosil 185	40,00	40,00	40,00
DOP	10,00	10,00	10,00
BHT	1,00	1,00	1,00
Enxofre	0,80	0,80	0,80
TMTD	3,00	-	-
TBzTD (70%)	-	6,80	-
TBBS	-	-	5,90



Figura 15 - Câmara de misturas acoplada em reômetro de torque Haake

Após processadas, as amostras foram aceleradas em um misturador aberto, tipo cilindro da marca Copé 200 (Figura 16). A velocidade entre os cilindros foi diferente para obter boa homogeneização do composto, sendo que foi mantida uma relação de um para quatro e a temperatura era de 50°C, a fim de amenizar o cisalhamento das cadeias.



Figura 16 - Misturador de rolos

4.2.2. Reometria

Os compostos acelerados foram mantidos sob condicionamento ($T=23\pm2^{\circ}\text{C}$ e $\text{Umidade}=50\pm5\%$) por duas horas e após foram feitas curvas reométricas para obtenção dos parâmetros de vulcanização.

O ensaio foi realizado em Reômetro mecânico-dinâmico RPA 2000, Alpha Technologies (Figura 17), sob a temperatura de 160°C, com a duração de 30

minutos, frequência e amplitude de oscilação de 100cpm e 0,5°, respectivamente, segundo norma ASTM D5289.



Figura 17 - Reômetro Dinâmico-Mecânico RPA 2000

4.2.3. Vulcanização dos compostos

A etapa de vulcanização foi realizada com auxílio de prensa hidráulica da marca FKL com 2 platôs, conforme Figura 18. Nesta etapa foram elaborados os corpos-de-prova (CdPs) para os ensaios de caracterização segundo a norma ASTM D3182.



Figura 18 - Prensa Hidráulica FKL com 2 platôs

Para o ensaio de Tração, Dureza Shore A, Termogravimetria (TGA), Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Determinação do grau de inchamento de compostos vulcanizados por imersão em solvente, foram vulcanizadas placas de 2mm de espessura sob a força de 170MPa e 160°C de temperatura. Foram vulcanizados também batoques para ensaio de Deformação Permanente por Compressão (DPC) e ensaio de Abrasão sob força de 40MPa e 60MPa, respectivamente, e 160°C de temperatura. O tempo de vulcanização foi fornecido pela curva reométrica e pode ser visualizado na Tabela 6. Utilizou-se o t_{90} , que é o tempo ótimo de cura em que o composto atingiu 90% da sua vulcanização, acrescido de 1 minuto para cada milímetro de espessura dos corpos-de-prova (CdP) garantindo que toda a peça tenha sido vulcanizada de forma homogênea.

4.3. Caracterização das amostras

4.3.1. Ensaios Mecânicos

4.3.1.1. Ensaio de Tração

O ensaio de tração é o mais utilizado quando se quer solicitar um polímero estaticamente. Através dele é possível quantificar a resistência mecânica dos polímeros em ensaios tensão-deformação, levando em consideração parâmetros como: módulo de Young ou de elasticidade; tensão e deformação no escoamento; tensão máxima; tensão e deformação na ruptura, e tenacidade. ^{(22), (23)}

O ensaio baseou-se na norma ASTM D-412, CdP do tipo C, com auxílio de uma Máquina Universal de Ensaios da marca EMIC, linha DL2000, equipada com uma célula de carga de 1KN. Os corpos-de-prova, padronizados, foram fixados nas garras do equipamento e com auxílio de um extensômetro foi medida a deformação da área útil do material enquanto este estava submetido a uma força uniaxial trativa. A deformação ocorreu com velocidade constante de afastamento das garras de 500mm/min. Foram vazados cinco CdP para cada amostra, conforme Figura 19 e os mesmos foram medidos antes do ensaio com auxílio de medidor de espessura de ponta plana.

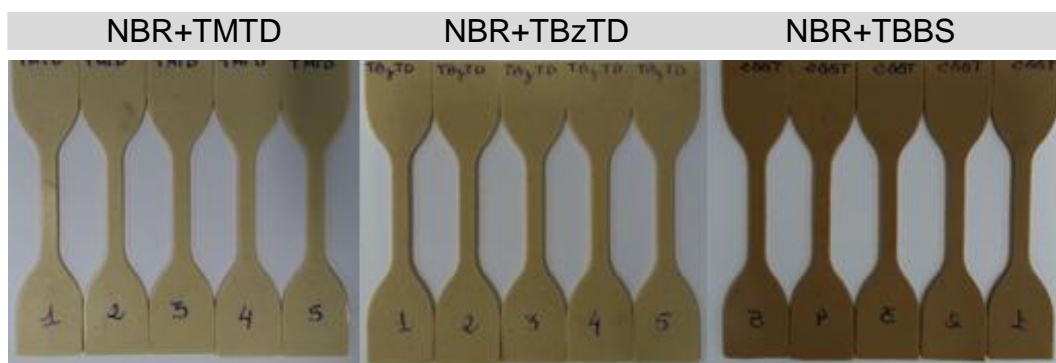


Figura 19 - Corpos-de-prova para ensaio de Tração

4.3.1.2. Ensaio de dureza Shore A

O equipamento utilizado para a realização do ensaio de dureza Shore A denomina-se Durômetro (Figura 20) e o ensaio consiste em medir a resistência de um corpo-de-prova a um indentador rígido ao qual é aplicada uma força.⁽²⁵⁾ Isso fornece a dureza do material e, conseqüentemente, a intensidade do módulo elástico, uma vez que ambas as propriedades estão relacionadas.⁽²²⁾

O ensaio foi realizado sob norma ASTM D 2240 – 15 e o equipamento foi o Durômetro digital da marca Bareiss e o tempo de leitura foi de 1s. O equipamento possui um suporte para durômetro e antes de começar o ensaio foi realizada uma verificação do paralelismo com auxílio de padrões. As medidas foram realizadas nos CdPs utilizados para ensaio de tração e foram empilhados até que se atingisse espessura mínima recomendada de 6mm para o teste.



Figura 20 - Durômetro Digital no suporte

4.3.1.3. Ensaio de Deformação Permanente à Compressão (DPC)

O ensaio de Deformação Permanente à Compressão (DPC) mede a capacidade do elastômero para recuperar sua forma original após a remoção da força de compressão e foi realizado segundo ASTM D 395, com CdP do tipo 1, por 70 horas a 70°C em estufa com circulação de ar.

Os CdPs foram todos medidos antes do ensaio com medidor espessura de ponta esférica e os dados devidamente registrados. Ao término do ensaio os CdPs foram retirados do suporte e deixados por meia hora sobre uma bancada de material não condutor (madeira) e sob condicionamento (Temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50\pm 5\%$). Após fez-se uma nova medida.

4.3.1.4. Ensaio de resistência à Abrasão

O ensaio de abrasão foi realizado com auxílio de Abrasímetro da marca MAQTEST-IBAMA 1 (Figura 21), por um percurso de 40 metros e uma força compressiva aplicada sobre o CdP de 10N. A norma utilizada foi a ISO 4649:2010 – Método A, o diâmetro dos CdP era de $16\pm 0,2\text{mm}$ e a espessura de 6mm, conforme Figura 22.



Figura 21 - Imagem de uma amostra em ensaio no Abrasímetro.



Figura 22 - CdPs para ensaio de abrasão.

4.3.2. Ensaio para avaliar a resistência química

4.3.2.1. Ensaio da determinação do grau de inchamento de compostos vulcanizados por imersão em solvente

Todos os CdPs foram pesados em balança analítica da marca Sartorius e suas medidas registradas. O ensaio seguiu a norma ASTM D 6814, o solvente utilizado foi o Tolueno PA e os CdP ficaram imersos, conforme Figura 23, por 72 horas sob condicionamento (Temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50\pm 5\%$). Após 72 horas os CdPs foram retirados dos recipientes e colocados dentro de um pesa-filtro para que fossem pesados sem que houvesse perda do solvente antes da medida.



Figura 23 - Amostras imersas em solvente para ensaio de inchamento

4.3.3. Ensaio Térmicos

4.3.3.1. Ensaio de Termogravimetria (TGA)

A análise por Termogravimetria (TGA) consiste em determinar a variação de massa de uma determinada amostra (perda ou ganho) em função de temperatura e/ou tempo, enquanto é submetida a uma programação controlada de temperatura.

(23)

Através dessa técnica é possível conhecer algumas alterações na massa da amostra provocada pelo aquecimento e isso permite estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem uma composição química (teor de voláteis e cargas), a temperatura em que começam a se decompor. (23), (24)

Para a realização do ensaio foi utilizado equipamento TA Instruments Q500 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de ar sintético e intervalo de temperatura de 50°C a 800°C. A norma utilizada foi a ASTM D 6370.

4.3.3.2. Ensaio de Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas segundo a norma ASTM D 3418-15 em um equipamento DSC Q20 TA Instruments, utilizando atmosfera de nitrogênio e aproximadamente 10mg de amostra. O ensaio foi realizado a partir de -100°C até 150°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min e utilizando-se de uma panela selada de alumínio. Foram avaliadas as temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras.

4.3.4. Ensaio Morfológico

4.3.4.1. Ensaio de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

Para a obtenção das imagens de microscopia foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Jeol JSM-6010LA, com detector de EDS, conforme Figura 24. A preparação das amostras foi feita com auxílio de um metalizador com deposição de carbono.



Figura 24 - Microscópio eletrônico de Varredura

4.3.5. Tratamento de amostras elastoméricas para determinação de N-Nitrosaminas - Extração com solvente

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM F1313 - 90 e seguiu o seguinte procedimento:

4.3.5.1. Extração da amostra com solvente

Foram pesadas 5 gramas de uma placa vulcanizada da amostra NBR+TBzTD (cortadas em pedaços de aproximadamente 3x3mm) em balança analítica. Após transferiu-se essa quantia para um balão de 250mL. Foram adicionados 100mL de DCM ao balão e após este foi fechado. O recipiente ficou em repouso por 18 horas protegido da luz.

Depois de passado o tempo de repouso, o extrato foi transferido quantitativamente para um copo extrator e a borracha foi colocada em papel filtro, o qual foi dobrado com cuidado e colocado no interior de um sifão de vidro. Ao copo extrator contendo DCM foi adicionado 1mL do padrão (NDiPA) e a solução foi vagorosamente agitada para completa homogeneização.

O sifão foi colocado suspenso no interior do sistema de extração e o recipiente extrator foi conectado ao condensador, fechando o sistema de extração. A extração durou uma hora sob refluxo. Após a extração, o sistema é lavado com 10mL de DCM, recolhendo as lavagens no extrator.

4.3.5.2. Destilação

A solução extraída da etapa anterior foi transferida para um balão de 500mL e a ele foram adicionados 100mL de Hidróxido de Sódio e 2 gramas de Hidróxido de Bário. Após agitada a solução foi colocada para destilar, inicialmente sob temperatura de 48°C. Os primeiros 20mL foram descartados e os últimos 70mL são coletados sob temperatura de 95°C. Este último foi transferido para um funil de separação de 200mL para que fosse feita a etapa de Partição líquido-líquido.

4.3.5.3. Partição líquido-líquido

Ao balão de 200mL foram adicionados 300mg de carbonato de sódio anidro e o sistema foi agitado. Adicionou-se 50mL de DCM e homogeneizou-se por agitação vigorosa durante 1 minuto.

Separou-se a fase orgânica da fase aquosa e recolheu-se a fase orgânica. A solução foi passada através de uma coluna contendo 30g de sulfato de sódio,

previamente lavado com aproximadamente 25mL de DCM e recolhida em balão de 250mL.

4.3.5.4. Concentração do Extrato

Ao balão foram adicionados 2mL de Hexano e esta solução foi então concentrada em um rotavapor a um volume de aproximadamente 4mL sob temperatura de 48°C. Este concentrado foi então transferido para um tubo cônico graduado e novamente concentrado a um volume de, aproximadamente, 1,5mL sob um leve refluxo de nitrogênio. Esta solução obtida foi deixada em repouso sob temperatura ambiente e depois transferida para um frasco Vial para posterior Análise por Cromatografia a Gás com Detector de TEA (*Thermo Energy Analyser*).

4.3.5.5. Determinação de N-Nitrosaminas por cromatografia

A determinação das nitrosaminas foi realizada em um Cromatógrafo a gás com detector de quimiluminescência ou TEA (*Thermo Energy Analyser*) e em um Cromatógrafo a gás acoplado a um Espectrômetro de massas (GC-MS) com duas colunas cromatográficas, DB-1701 de (60 m X 0,32 mm X 1,0 µm) e HP-5MS de (30 m X 0,25 mm X 0,25µm). O limite de detecção dos equipamentos era de µg/Kg.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram desenvolvidas três formulações neste trabalho e para que pudessem ser comparadas, foram identificadas, respectivamente, por: NBR+TMTD (Composto referência), NBR+TBzTD e NBR+TBBS.

5.1. Avaliação das propriedades de processamento e reológicas

5.1.1. Processamento

O processamento das composições elastoméricas em câmara de misturas acoplada a um reômetro de torque foi acompanhada pelo registro de evolução do torque em função do tempo. Através disso foi possível avaliar a processabilidade das amostras. Na Figura 25 está apresentada uma curva típica de evolução do torque em função do tempo de processamento para as misturas obtidas no trabalho.

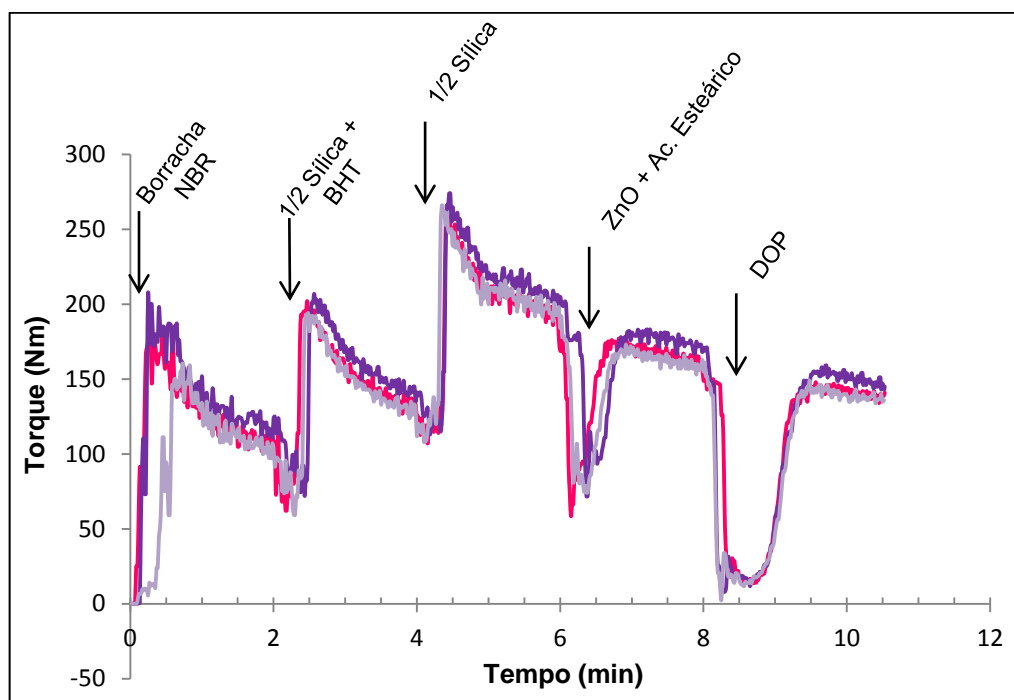


Figura 25 - Curvas sobrepostas da evolução do torque em função do tempo de processamento dos compostos.

Na etapa inicial deste trabalho (0 a 2min), a borracha é adicionada à câmara e neste momento ocorre o processo de mastigação, o torque aumenta até certo valor e depois estabiliza, indicando que a borracha ficou mais plastificada. De 2 a 4 minutos é adicionada metade da carga reforçante, sílica, acompanhada do antioxidante BHT, o torque aumenta rapidamente e eleva a valores mais altos devido

ao alto cisalhamento da carga com a borracha e depois estabiliza indicando que houve homogeneidade entre os componentes. De 4 a 6 minutos é colocada a outra metade da sílica. A divisão da carga é feita com o intuito de melhorar a dispersão da carga na matriz. De 6 a 8 minutos adiciona-se os ativadores, óxido de zinco e ácido esteárico e, após homogeneizada, adiciona-se em 8 minutos o óleo plastificante. Neste momento fica evidente através da curva que o torque demora a aumentar, indicando que há interação do óleo com a matriz, baixando a viscosidade do composto.

Este método de adição foi utilizado nos três casos estudados. Verificou-se que não houve alteração no perfil de processabilidade dos compostos, como pode ser visualizado na Figura 25, pois nesta etapa as misturas eram iguais. As mudanças ocorreram no misturador aberto onde foi feita a aceleração dos compostos.

5.1.2. Reologia em reômetro RPA

Para a determinação dos parâmetros de vulcanização dos compostos de NBR, realizaram-se análises reométricas destes sistemas.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros extraídos dos ensaios reométricos, como o tempo de segurança (t_{s1}), o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) e a diferença entre o torque máximo e mínimo, (ΔS) para as composições de NBR com diferentes aceleradores.

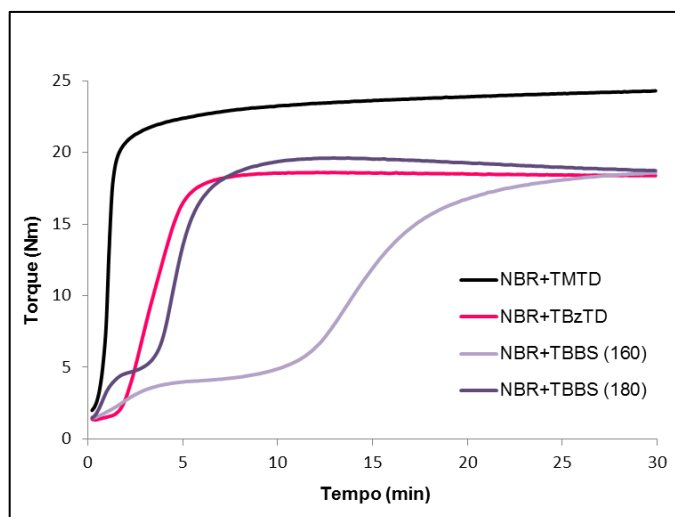


Figura 26 - Perfil das curvas reométricas das amostras obtidas através do RPA.

Constata-se que para a NBR a 160°C, o sistema de aceleração mais rápido e estável foi aquele contendo TMTD. Esse sistema obteve maiores valores de torque

(tanto mínimo, quanto máximo) quando comparado aos outros dois, sendo um indicativo de que uma maior densidade de reticulação foi alcançada, pois o aumento no torque é proporcional à densidade de reticulação e, portanto, também proporcional ao módulo elástico. Isso também resultou em um baixo valor para o ts_1 e para o t_{90} , comparado aos outros dois compostos, o que já era esperado, pois este tipo de acelerador, por ser de ação ultrarrápida, forma as ligações cruzadas muito antes dos outros aceleradores resultando em altas taxas de vulcanização. ⁽¹¹⁾ O composto com TBzTD obteve valor de torque mínimo menor que aquele que continha TBBS. Este resultado não era esperado, uma vez que o TBzTD é da mesma família que o TMTD.

Tabela 6 - Parâmetros de Vulcanização fornecidos pelas curvas reométricas

Amostra	Torque mínimo (Nm)	Torque máximo (Nm)	Tempo ótimo de cura (t_{90}) (min)	ts_1 (min)
NBR + TMTD	2,0	24,3	3,99	0,53
NBR + TBzTD	1,3	18,6	5,22	1,81
NBR + TBBS	1,5	18,6	20,24	4,10

A alta taxa de cura, que é característica destes aceleradores de caráter secundário, torna-se muito interessante para a indústria da borracha, visto que ajuda a aumentar a produtividade. Porém um ts_1 baixo pode prejudicar a vulcanização dos compostos, pois necessita que o material flua rapidamente dentro da cavidade do molde, do contrário pode causar imperfeições na peça ⁽¹¹⁾.

Foi observado também o fenômeno da floculação da sílica na amostra NBR+TBBS, isto ocorre devido ao alto tempo que este acelerador possui antes que se iniciem as ligações cruzadas, permitindo assim que a sílica se aglomere. ⁽⁴⁾

5.2. Avaliação das propriedades morfológicas

Na Figura 27, observam-se as micrografias da superfície de fratura após ensaio de tração das amostras NBR+TMTD (Composto referência), NBR+TBzTD e NBR+TBBS. É possível observar algumas diferenças entre elas, sendo que a

amostra NBR+TBzTD destacou-se por apresentar uma topografia mais rugosa do que as outras.

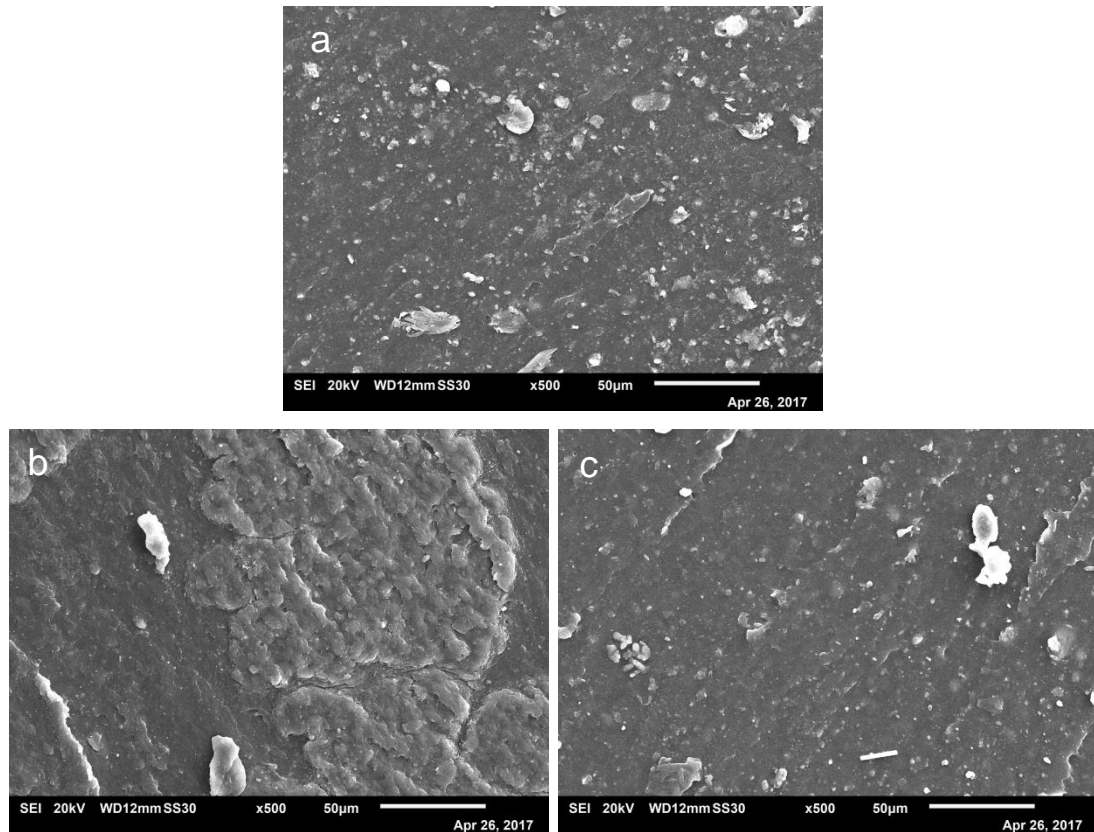


Figura 27 - Micrografias obtidas por MEV com aumento de 500x, da superfície de fratura das amostras: a) NBR+TMTD, b) NBR+TBzTD e c) NBR+TBBS

A Figura 28 mostra micrografias de contraste de MEV com EDS das amostras avaliadas, em que é possível fazer uma comparação entre as amostras com relação à dispersão da sílica na matriz elastomérica. De acordo com as imagens, houve uma boa dispersão da carga em todos os compostos estudados mesmo sem o uso de agentes de acoplamento.

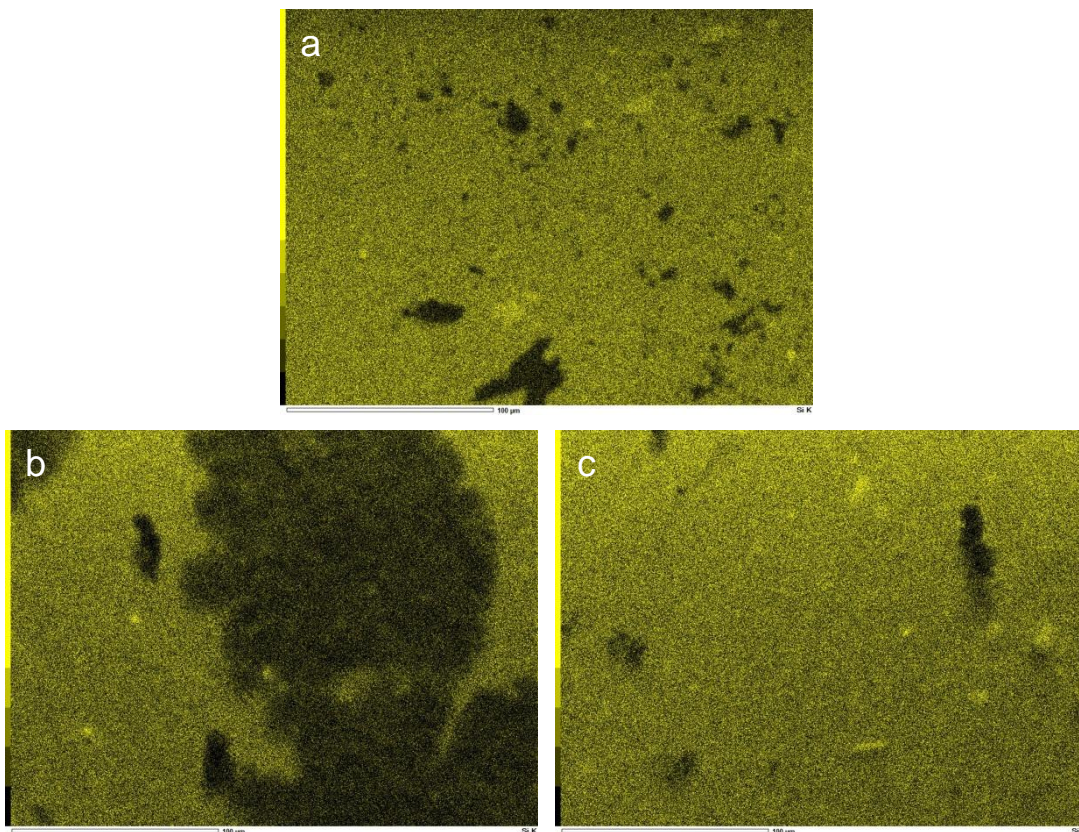


Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV e EDS com aumento de 500x, onde
a) NBR+TMTD, b) NBR+TBzTD e c) NBR+TBBS.

5.3. Avaliação das propriedades de resistência química

5.3.1. Determinação do grau de inchamento de compostos vulcanizados por imersão em solvente

Os resultados do ensaio de inchamento em tolueno estão apresentados na Tabela 7. O composto contendo acelerador TBBS (Sulfenamida) resultou em menor densidade de reticulação e, conseqüentemente, maior inchamento, comparado aos outros dois compostos contendo aceleradores (Thiuram). Este resultado está coerente com o esperado, pois, como já comentado anteriormente, os aceleradores sulfenamida, quando adicionados sozinhos, possuem uma taxa de vulcanização muito lenta e uma densidade de reticulação muito baixa, comparados aos outros aceleradores.

Tabela 7 - Resultados do ensaio de Inchamento por imersão de solvente

Amostra	Grau de Inchamento (%)	Densidade de Reticulação
NBR + TMTD	239±5,0	0,26±0,0
NBR + TBzTD	219±14,5	0,26±0,0
NBR + TBBS	292±8,6	0,18±0,0

5.4. Avaliação das propriedades mecânicas

5.4.1. Tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e 300%

Os resultados do ensaio de tração são apresentados na **Tabela 8** e podem ser visualizados nas curvas tensão *versus* deformação apresentadas na Figura 29.

As três amostras apresentaram valores próximos quando foi analisada a tensão de ruptura, porém observa-se que para os valores de alongamento na ruptura e módulo elástico, tanto a 100% como a 300% de deformação, as amostras com os aceleradores da família dos Thiuram (TMTD e TBzTD) apresentaram valores diferentes daqueles obtidos com o composto contendo o acelerador da família dos sulfenamidas (TBBS).

A utilização de aceleradores secundários, TMTD e TBzTD, resultou em maior módulo elástico e, portanto, menor alongamento, o que está coerente com o fato destes terem obtido maior densidade de ligações cruzadas verificados no ensaio de inchamento apresentados na Tabela 7.

Tabela 8 - Resultados do ensaio de tração das amostras avaliadas.

Amostra	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo a 100% (MPa)	Módulo a 300% (MPa)
NBR + TMTD	17,7±0,8	540±8,5	2,0±0,1	5,8±0,1
NBR + TBzTD	17,7±1,4	550±16,7	1,6±0,0	4,5±0,2
NBR + TBBS	18,3±2,4	680±14,1	1,2±0,0	2,8±0,0

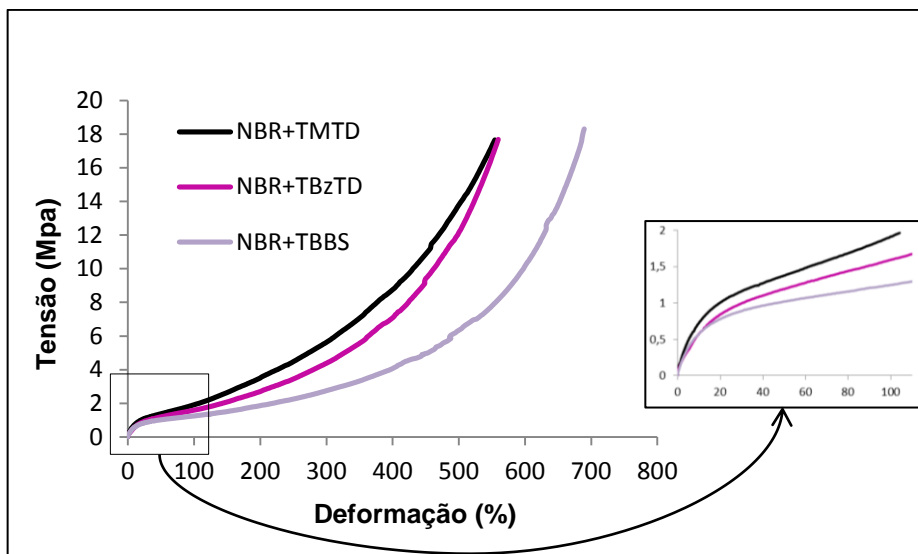


Figura 29 - Curvas comparativas da tensão *versus* deformação das amostras avaliadas

No entanto o percentual de alongamento na ruptura foi maior para o composto contendo TBBS que possui menor densidade de reticulações e, desta forma, consegue se deformar mais plasticamente que os outros dois materiais.

5.4.2. Determinação da Dureza Shore A

Na Tabela 9 estão descritos os valores de dureza Shore A obtidos pelas amostras e o resultado seguiu a seguinte ordem: TMTD > TBzTD > TBBS. O resultado está coerente com a literatura, pois, segundo ela, quanto maior o módulo elástico, maior será a rigidez do material, o que está de acordo com os resultados dos ensaios anteriores. A dispersão de cargas também é um fator que influencia, mas neste caso não foi relevante.

Tabela 9 - Resultados do ensaio de Dureza Shore A das amostras avaliadas

Amostra	Dureza Shore A
NBR + TMTD	67±0,5
NBR + TBzTD	62±0,4
NBR + TBBS	60±0,6

5.4.3. Resistência à Abrasão

Os resultados da Tabela 10 mostram a perda de volume devido ao desgaste abrasivo e o índice de resistência à abrasão dos materiais estudados.

Avaliando os valores encontrados foi possível verificar que os aceleradores secundários (TMTD e TBzTD) obtiveram maior desempenho frente ao acelerador de caráter primário (TBBS) e, neste caso o TBzTD foi ainda melhor que o composto referência (NBR+TMTD).

Como já relatado na literatura, a mobilidade dos segmentos do elastômero, assim como a interação polímero/carga, interfere diretamente na resistência deste ao desgaste abrasivo.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de Abrasão das amostras avaliadas

Amostra	Perda relativa de volume (mm ³)	Índice de Resistência à abrasão (%)
NBR + TMTD	126	121±3,9
NBR + TBzTD	113	136±3,2
NBR + TBBS	185	81±4,7

A densidade de reticulações explica a diferença de mobilidade entre os compostos, e como não houve mudanças evidentes na dispersão da carga (sílica) na matriz, este não foi um fator relevante.

5.4.4. Deformação Permanente à Compressão (DPC)

Na Tabela 11 são apresentados os resultados do ensaio de deformação permanente à compressão, em que se observa que o composto contendo TBzTD apresentou maior resistência do que o composto referência (NBR+TMTD), mesmo ambos possuindo a mesma densidade de reticulação. Mesmo assim, ambos obtiveram melhor desempenho que o composto NBR+TBBS.

Como já comentado, a deformação por compressão está relacionada com a proporção entre componentes elásticos e viscosos do material. Desta maneira os resultados estão coerentes, pois o melhor desempenho foi obtido pelos compostos que resultaram em maior módulo elástico.

Tabela 11 - Resultado do ensaio de DPC das amostras avaliadas.

Amostra	DPC (%)
NBR + TMTD	26 ± 1,2
NBR + TBzTD	22 ± 2,8
NBR + TBBS	37 ± 3,7

5.5. Avaliação das propriedades térmicas

5.5.1. Termogravimetria (TGA)

Na Figura 30 são mostradas as curvas comparativas de perda de massa em função da temperatura das amostras avaliadas.

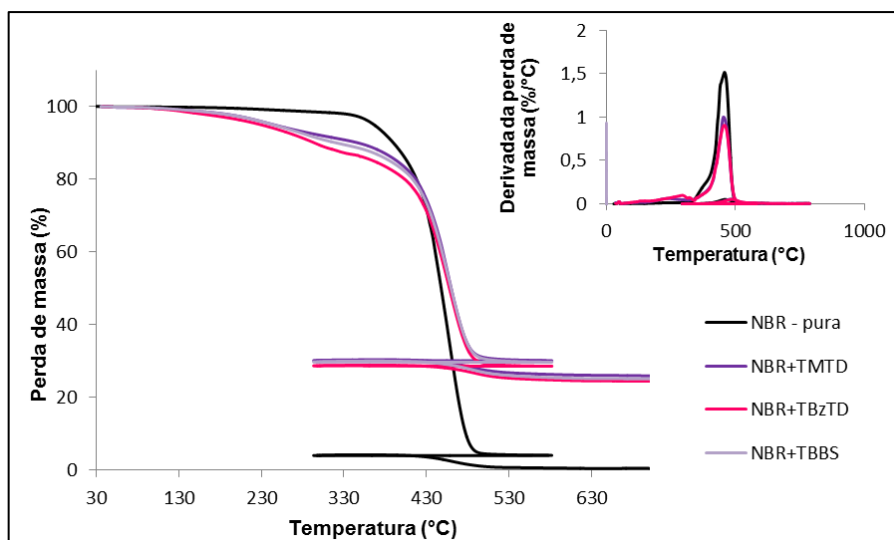


Figura 30 - Curvas de perda de massa *versus* temperatura das amostras avaliadas, obtidas por TGA

Os dados obtidos através das curvas de TGA são apresentados na Tabela 12. A diferença na temperatura de degradação inicial das amostras em relação à borracha pura representa a perda de materiais voláteis presente nos compostos, neste caso o plastificante DOP. Entre as amostras não houve diferença significativa.

Já a temperatura de degradação final está relacionada à perda de material orgânico, neste caso a borracha NBR e também não houve diferença nos valores obtidos entre as amostras.

O percentual de resíduo indica o quanto de carga e ativador (óxido de zinco) estava presente na amostra. Todas apresentaram praticamente o mesmo valor, o que confirma a boa dispersão da sílica na matriz.

Tabela 12 - Dados obtidos das curvas de TGA das amostras avaliadas

Amostras	T inicial de degradação (°C)	T final de degradação (°C)	Resíduo (%)
NBR pura	300	458	0,5
NBR + TMTD	327	454	26
NBR + TBzTD	340	458	24
NBR + TBBS	330	458	25

5.5.2. Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)

Na Figura 31 são mostradas as curvas comparativas de fluxo de calor em função da temperatura obtidas pelo DSC das amostras avaliadas.

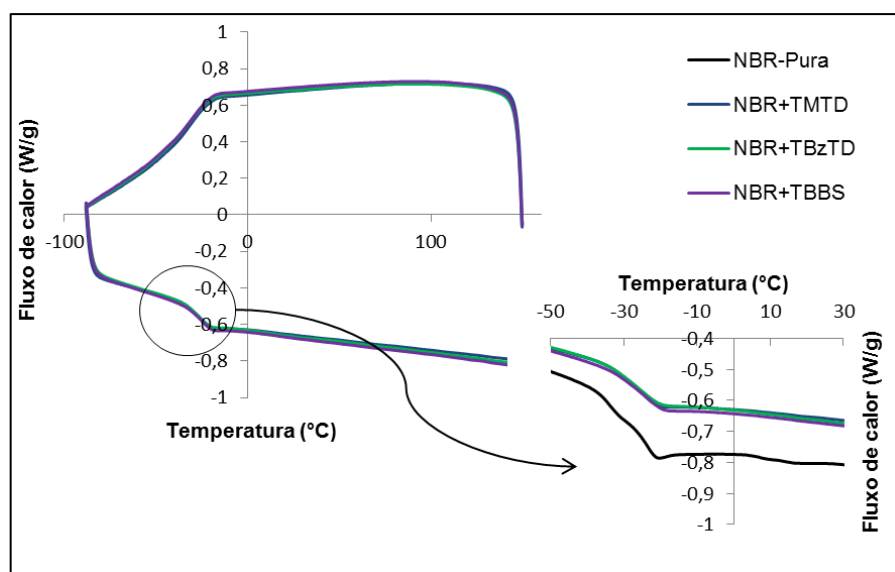


Figura 31 - Curvas de Fluxo de calor *versus* Temperatura das amostras avaliadas obtidas pelo ensaio de DSC.

Na Tabela 13 estão descritos os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos através das curvas de DSC (Figura 31). Verifica-se que não houve variação na temperatura de transição vítrea entre as amostras estudadas e a

diferença destas em relação à borracha crua foi muito pequena, mas pode estar atribuída a presença da carga reforçante (sílica).

Tabela 13 - Valores de Temperatura de transição vítrea dos compostos retirados das curvas de DSC

Amostras	T _g (°C)
NBR pura	-29
NBR + TMTD	-27
NBR + TBzTD	-27
NBR + TBBS	-26

5.6. Determinação do percentual de N-Nitrosaminas

Os equipamentos fornecem os resultados das análises através de cromatogramas, os quais informam o intervalo de detecção dos picos, onde são monitorados íons referentes a cada nitrosamina.

5.6.1. Análise por Cromatografia com detector de TEA

O ensaio foi realizado utilizando-se um padrão de oito nitrosaminas, uma amostra em branco para análise qualitativa e duas amostras do composto TBzTD.

A Figura 32 apresenta o cromatograma do padrão de nitrosaminas e a Figura 33 apresenta o padrão de NDIPA obtidos por GC-TEA.

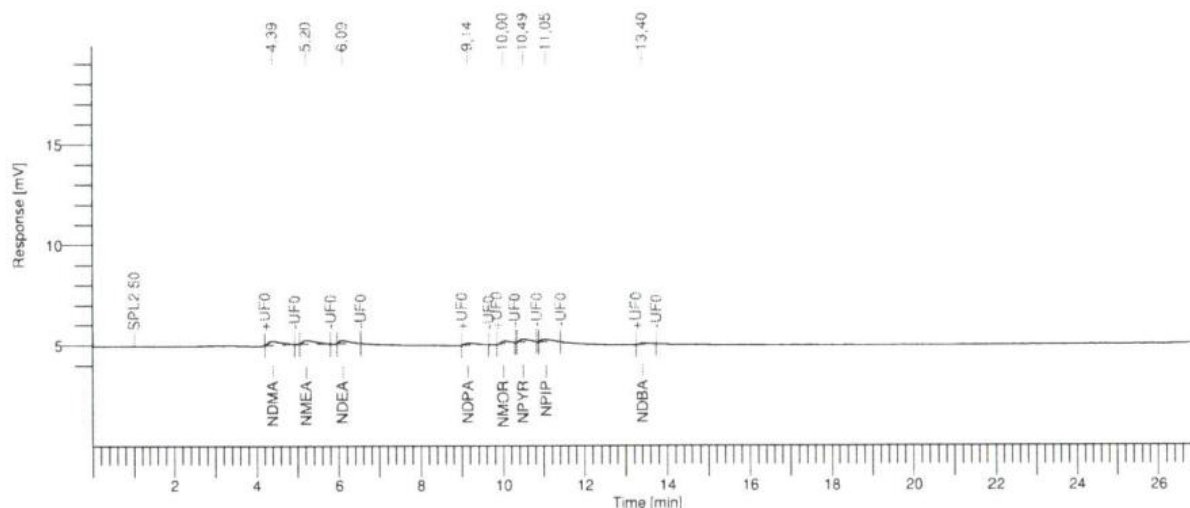


Figura 32 - Cromatograma do padrão contendo oito tipos de nitrosaminas.

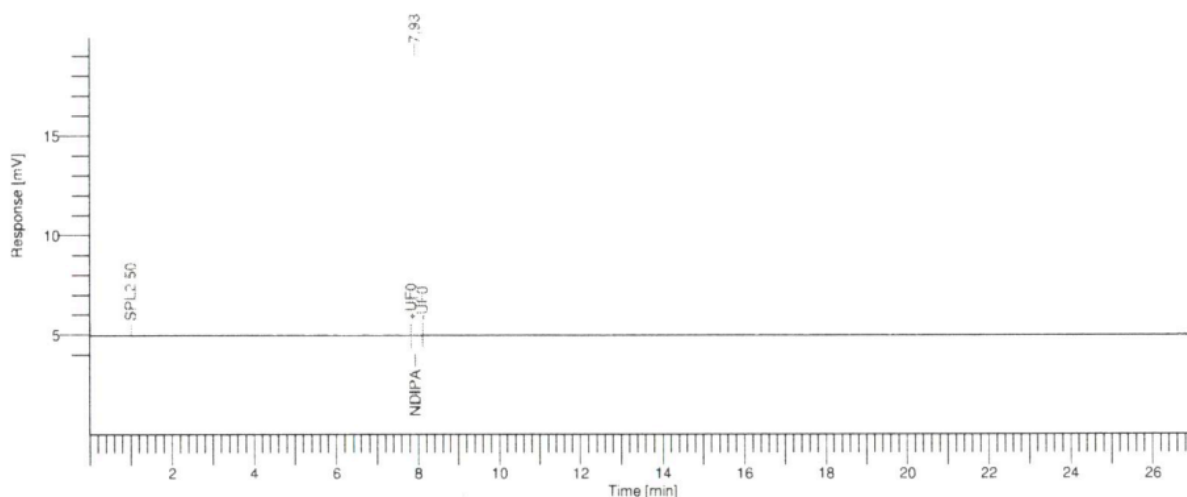


Figura 33 - Cromatograma do padrão contendo NDiPA.

A Tabela 14 apresenta a área dos picos referentes a cada nitrosamina e o tempo de detecção.

Tabela 14 - Dados obtidos a partir do cromatograma do padrão de nitrosaminas

Amostra	Área (uV*sec)	Tempo (min)	Concentração (ppb)
NDMA (N-nitrosodimetilamina)	20380,93	4,39	30,80
NMEA (N-nitrosometiletilamina)	16996,69	5,20	25,28
NDEA (N-nitrosodietilamina)	14486,17	6,09	11,71
NDPA (N-nitrosodipropilamina)	12209,47	9,14	11,50
NMOR (N-nitrosomorfolina)	11702,63	10,00	8,27
NPYR (N-nitrosopirrolidina)	12428,63	10,49	12,53
NPIP (N-nitrosopiperidina)	12060,34	11,06	9,24
NDBA (N-nitrosodibutilamina)	10111,70	13,40	2,60
NDiPA (N- nitrosodiisopropilamina)	11196,86	7,93	0

A Figura 34 apresenta o cromatograma de GC-TEA da amostra NBR+TBzTD. Observa-se apenas o pico referente ao padrão NDiPA, adicionado durante fase de extração da preparação da amostra. Nenhum outro pico relacionado às demais nitrosaminas foi visualizado.

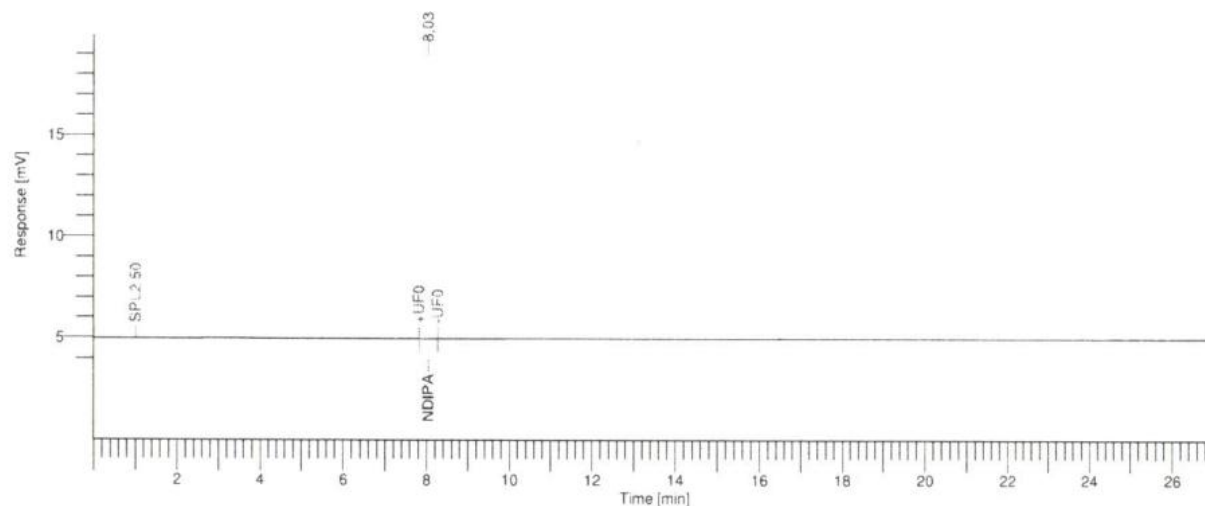


Figura 34 - Cromatograma de GC-TEA da amostra NBR+TBzTD.

5.6.2. Análise por Cromatografia por GC-MS

A cromatografia por GC-MS foi utilizada para detecção de nitrosaminas que não são detectadas pelo GC-TEA, tais como a NMPPhA (N-nitroso N-metil N-fenilamina), NEPhA (N-nitroso N-etil N-fenilamina), NDBzA (N-nitrosodibenzilamina) e NDiNA (N-nitrosodiisononilamina). Um padrão contendo estas quatro nitrosaminas foi utilizado como referência. A Figura 35 apresenta o cromatograma referente ao padrão contendo NDIPA e a Figura 36 refere-se aos cromatogramas do padrão contendo os picos referentes a cada uma das quatro nitrosaminas analisadas.

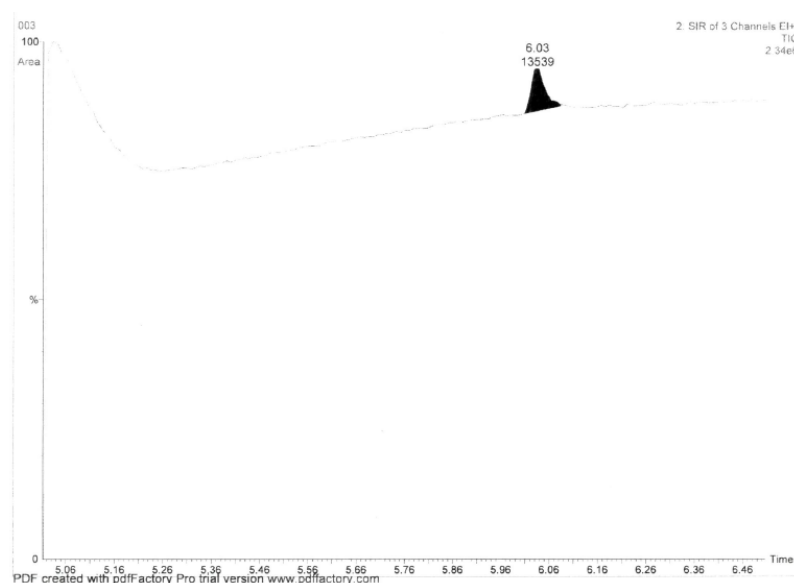


Figura 35 - Cromatograma do padrão contendo NDIPA.

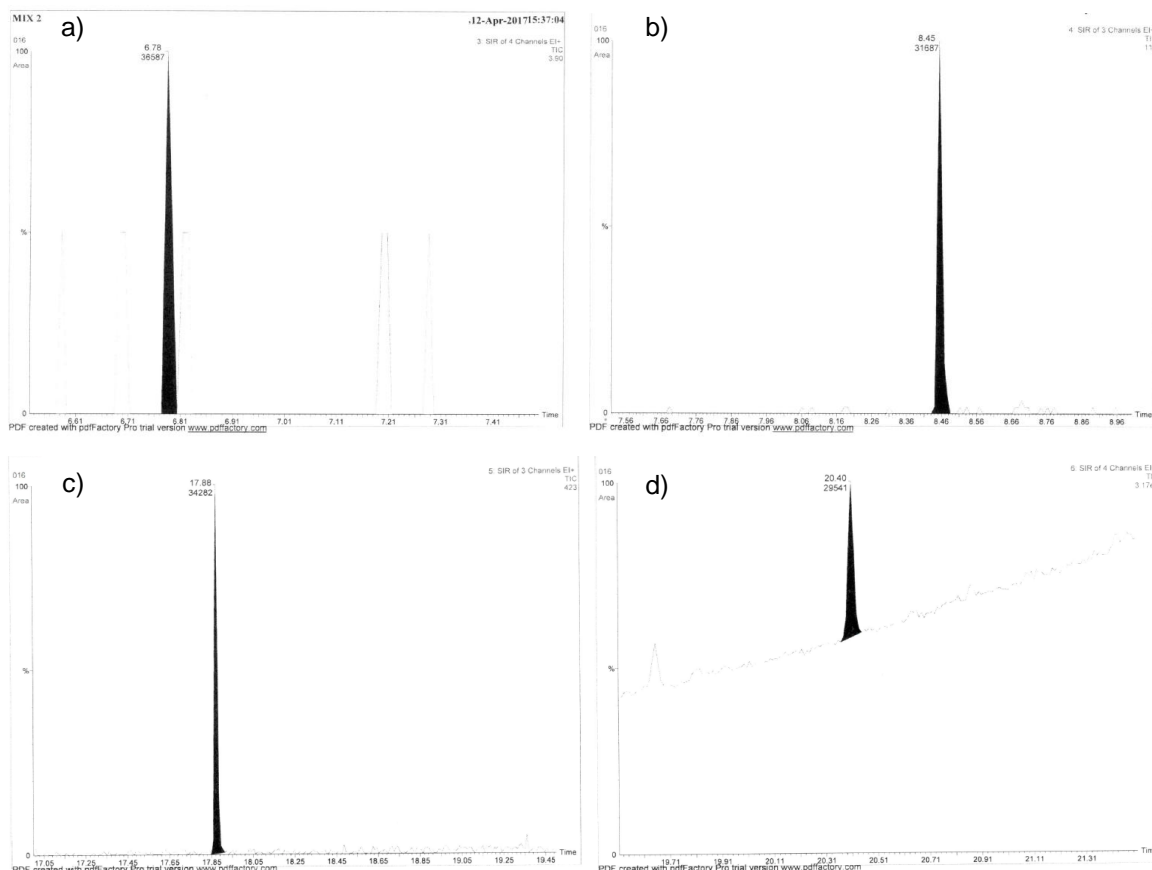


Figura 36 - Cromatograma do padrão com os picos referentes a cada nitrosamina: a) NDIPA; b) NEPhA; c) NDBzA; d) NDINA.

A Figura 37 apresenta o cronograma obtido para a amostra NBR+TBzTD Por GC-MS.

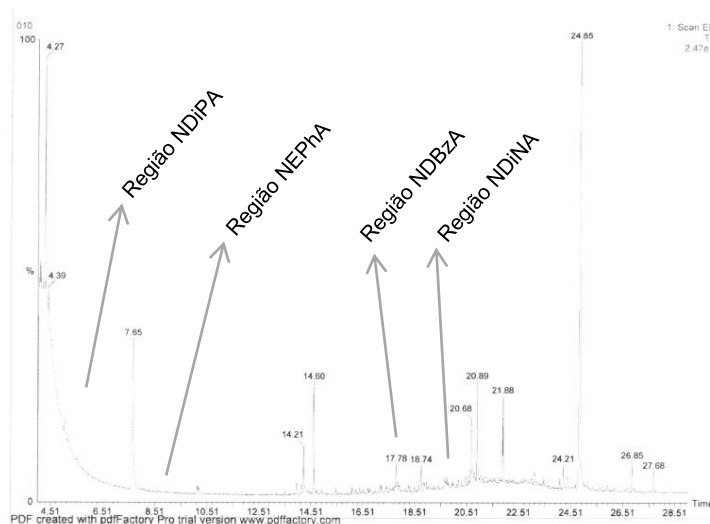


Figura 37 - Cromatograma da amostra NBR+TBzTD obtido por GC-MS.

De acordo com o cromatograma da Figura 37, apenas pequenos picos referentes à região da NDBzA foram encontrados, porém a área abaixo da curva é muito pequena, estando fora do limite de detecção do equipamento que é de $\mu\text{g/Kg}$.

Com base nos resultados apresentados, pode-se afirmar que nenhuma nitrosamina foi formada durante o processo de vulcanização utilizando-se o acelerador TBzTD.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, chegou-se as seguintes conclusões:

A densidade de reticulações é um fator determinante na obtenção de melhores resultados nas propriedades dos materiais elastoméricos, nesse sentido o composto NBR+TBzTD (acelerador alternativo proposto) apresentou densidade de reticulação igual ao composto referência NBR+TMTD e maior quando comparado ao NBR+TBBS.

É possível obter uma boa dispersão da sílica na matriz polimérica mesmo sem o uso de agentes de acoplamento, o que pode ser observado em todas as amostras, através das micrografias obtidas pelo MEV.

O composto de NBR com TBzTD apresentou melhor resultado que o acelerador TBBS em todas as propriedades avaliadas neste trabalho, e em alguns casos, como resistência térmica inicial, deformação permanente por compressão, abrasão e percentual de inchamento, foi melhor que o composto referência, TMTD.

Finalmente, conclui-se que o TBzTD é uma alternativa promissora de acelerador substituto ao TMTD, pois não apresentou a presença de nitrosaminas, e não houve perda de suas propriedades ou até melhoraram quando comparadas ao acelerador referência.

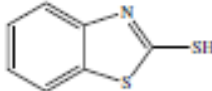
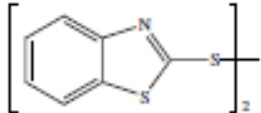
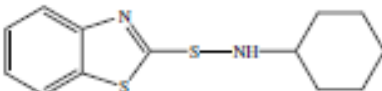
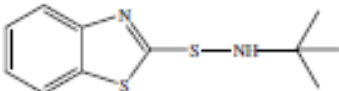
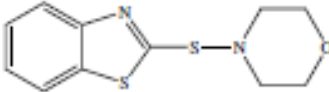
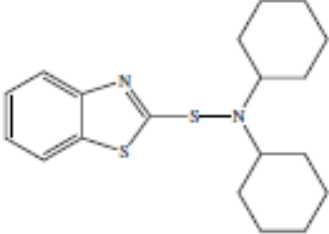
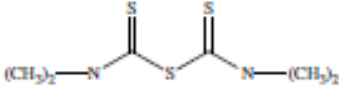
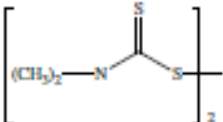
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Seeberger, D. B. *A new safe thiuram, TBzTD*. 1990.
2. Sheth, Parin e Desai, Rupande N. *Replacing TMTD with Nitrosamine Free TBzTD-Accelerator in Curing of Rubber*. Ahmedabad, Gujarat, INDIA : s.n., 2013. Vol. 1.
3. Selin, N. E. *Environmental Guidelines and Regulations for Nitrosamines: A Policy Summary*. 2011.
4. Datta, R. N. *Rubber Curing Systems*. 2002.
5. Takeshita, E. V. *Inchamento de Borrachas Vulcanizadas sob a ação de Solventes Orgânicos*. 2010.
6. Drobny, J. G. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. 2007.
7. Mano, E. B. Mendes, Mendes, L. C. *Introdução a polímeros. Introdução a polímeros*. 2ªed - 2004.
8. Treloar, L.R.G. *The physics of rubber elasticity*. 2005.
9. Guerra, B. B. Furtado, C. R. G. Coutinho, F. M. B. *Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições*. 2004.
10. Coran, A. Y. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2ªed. 1994. Vol. Vol 17.
11. White, J. R. e De, S. K. *Handbook., Rubber Technologists*. 2001 p 68-69. pp. 2001 p 68-69.
12. White, J. *Rubber Technologist's Handbook*. 2009. Vol. Volume 2 .
13. Brendan, R. *Rubber Compounding - Chemistry and Applications*. 2004.
14. Pinheiro, M. S., et al., et al. *Manual de Formulações de Artefatos de Borracha*. 2012.
15. Brito, K. J. S. *Desenvolvimento de Formulações de Compostos Elastoméricos*. 2ª ed. . 1999.
16. Oliveira, Vinícius. *Métodos de processamento de Bandas de Rodagem de Baixa Resistência ao Rolamento*. UFRGS. Porto Alegre, RS : s.n., 2010. Trabalho de Conclusão em Engenharia de Materiais.
17. Dick, J. S. *How to Improve Rubber Compounds: 1800 Experimental Ideas for Problem Solving*. 2ªed. 2014.
18. Rocha, T. C. J., et al., et al. *Principais Copolímeros Elastoméricos à Base de Butadieno Utilizados na Indústria Automobilística. Ciência e Tecnologia*. 2007. pp. 304-305. Vol. 17 .

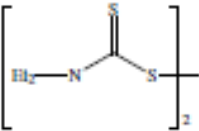
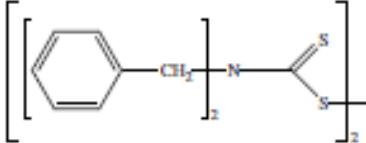
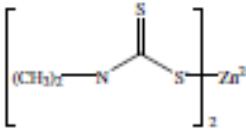
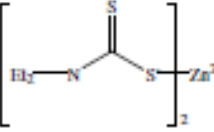
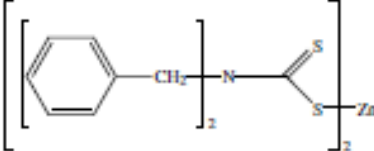
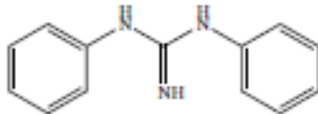
19. Harper, C. *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites* . 2004 .
20. Silva, A. L. S. *Influência do Processo de Incorporação de Argila nas Propriedades de Vulcanizados de Borracha Natural e Borracha Natural Epoxidada*. UFRGS. 2012. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.
21. Movahed, S. O, Ansarifard, A e Mirzaie, F. *Effect of Various Efficient Vulcanization Cure Systems on the Compression Set of a Nitrile Rubber Filled With Different Fillers*. 2015.
22. Vergnaud, J. M. *Rubber Curing and Properties*. 2009.
23. Sebastião, V e Canevarolo, Jr. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 2004.
24. Silva, A. L. B. B e Silva, E. O. *Conhecendo Materiais Poliméricos*. 2003.
25. Sebastião, V e Canevarolo, Jr. *Ciência dos Polímeros*. 2ª.
26. Callister, Jr. W. D. e Rethwisch, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. 8ª ed. Rio de Janeiro : LTC, 2012.
27. Darós, M, et al., et al. *Preparação e Caracterização de compostos elastoméricos aditivados com cargas à base de Bentonita*. 2015.
28. Braum, M. V. Melhoria da Interação Polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada. 2006.
29. Wood, Peter R. *Mixing of Vulcanisable Rubbers and Thermoplastic Elastomers*. 2004.
30. http://ctborracha.com/?page_id=7684. [Online]
31. Tormento, L. A. Químicos para a Indústria da Borracha. Abril de 2014, 2ª.
32. ASTM D3182 – 15a Standard Practice for Rubber—Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets.
33. ASTM D5289 - Standard Test Method for Rubber Property - Vulcanization Using Rotorless Cure Meters.
34. ASTM D412 - Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers — Tension.
35. ASTM D2240 - Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness.
36. ASTM D395 - Standard Test Methods for Rubber Property—Compression Set.
37. ISO 4649:2010 Rubber, Vulcanized or Thermoplastic - Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device.

38. ASTM D6814 - Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density.
39. ASTM D6370 - Standard Test Method for Rubber—Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA).
40. ASTM D3418 - Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.

ANEXO 1

Compound	Abbreviation	Structure
Benzothiazole		
2-mercaptobenzothiazole	MBT	
2,2'-dithiobenzothiazole	MBTS	
Benzothiazolesulfenamide		
N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide	CBS	
N-butylbenzothiazole-2-sulfenamide	TBBS	
2-morpholinothiobenzothiazole	MBS	
N-dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide	DCBS	
Thiuram		
tetramethylthiuram monosulfide	TMTM	
tetramethylthiuram disulfide	TMTD	

ANEXO 2

Compound	Abbreviation	Structure
Thiuram (Continued)		
tetraethylthiuram disulfide	TETD	
tetrabenzylthiuram disulfide	TBzTD	
Dithiocarbamate		
zinc dimethyldithiocarbamate	ZDMC	
zinc diethyldithiocarbamate	ZDEC	
zinc dibenzylthiocarbamate	ZBEC	
Guanidines		
diphenyl guanidine	DPG	
di-o-tolylguanidine	DOTG	